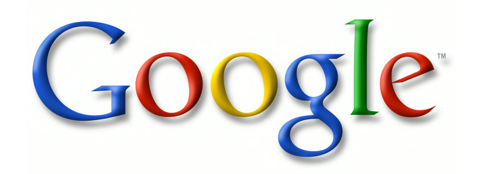
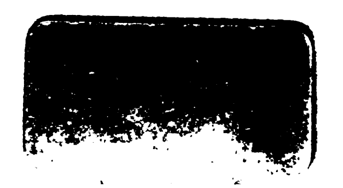





SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1868

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND **HERMANN KOPP.**

NEUE REIHE. BAND LXIX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1868.

Inhaltsanzeige des CXLV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Seite

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLV. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Innsbruck.

Ueber einige Gerbsäuren *).

IX. Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde;

von *A. Grabowski.*

Die wässerige Abkochung zerkleinerter Eichenrinde ist rothbraun und trübe. Versetzt man sie mit Schwefelsäure, so fällt ein brauner flockiger Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Wasser behandelt schlammig wird, und sich mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes grofsentheils wieder löst.

Dieser Fällbarkeit durch Schwefelsäure nach verhält sich der Auszug der Eichenrinde ähnlich dem der Galläpfel; allein während bei dem letzteren diese Fällung, wie man durch Strecker weifs, wesentlich aus Tannin besteht, aus welchem sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether Gallussäure gewinnen läfst, erhält man aus der Schwefelsäurefällung des Eichenrindenauszuges bei der gleichen Behandlung nur Spu-

*) Nachtrag zu der Untersuchung „über einige Gerbsäuren." Diese Annalen CXLII, 219 und CXLIII, 270.

ren dieser Säure, statt deren aber eine Ausscheidung eines rothen amorphen Körpers, des *Eichenroths*.

Der Hauptbestandtheil der Eichenrinde ist, nächst dem in ihr abgelagerten Phlobaphen, eine amorphe, durch essigsaures Blei fällbare Gerbsäure, die mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zerfällt. Ihre Zersetzungsproducte sind das erwähnte Eichenroth und Zucker.

Die gewöhnliche Methode der Bleifällung ist auch hier die beste, diese Gerbsäure zu isoliren.

Fällt man das Rindendecoct fractionirt, entfernt den ersteren kleineren schmutzig-braunen Antheil des Niederschlags, und sammelt nur die spätere lichtere Parthie von reinerer Farbe, wascht diese aus, zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff, und dampft das Filtrat vorsichtig ein, so hinterbleibt sie als gelbbraune amorphe Masse.

Ihre wässerige Lösung wird von Leim und Brechweinsteinlösung gefällt; sie giebt mit Eisenchlorid eine tintenartige Reaction und diese Färbung wird auf Zusatz von Soda roth.

Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit im Sieden erhalten läfst sie das Eichenroth herausfallen und in dem Filtrat von diesem findet sich Zucker, der so abgeschieden wurde, wie in früheren Abhandlungen beschrieben ist.

Er erschien als gelblicher Syrup von der bekannten Reaction, verträgt längeres Trocknen im Wasserbade nicht ohne sich zu bräunen, und wurde daher vor der Analyse blofs eine Zeit lang einer Temperatur von 60° ausgesetzt.

0,2259 Grm. Substanz gaben (nach Abzug einer kleinen Menge Asche) 0,3899 Kohlensäure und 0,1178 Wasser.

	$C_{12}H_{18}O_9$	
C	47,1	47,1
H	5,9	5,8

Von der Abwesenheit der Gallussäure (beziehungsweise des Tannins) in der Eichengerbsäure überzeugte man sich dadurch, dafs man die nach dem Kochen mit Schwefelsäure

erhaltene, vom Eichenroth abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether mehrmals ausschüttelte. Der Aether hinterliefs nach dem Verdunsten nur Spuren eines amorphen braunen Rückstandes *).

Das *Eichenroth* zeigt die allgemeinen Eigenschaften jener braunen amorphen Körper, die man auch aus anderen Gerbsäuren erhält. Es löst sich in Ammoniak auf und läfst sich durch Salzsäure wieder fällen. Ebenso löst es Weingeist und fällt es Wasser.

Es wurde dieser Reinigung unterzogen und zuletzt lange mit Wasser ausgewaschen.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Präparate von mehreren Bereitungen gaben den Kohlenstoffgehalt zwischen 57,2 und 59 pC., den Wasserstoffgehalt zwischen 4,2 und 4,5.

Das Eichenroth ist wenig verschieden von dem *Eichenphlobaphen.* Dieses letztere wurde aus der mit Wasser erschöpften Rinde mit Ammoniak ausgezogen und aus der braunen Lösung mit Salzsäure gefällt **). So gereinigt wie das Eichenroth gab es in 2 Versuchen :

---

*) Mit einiger Sicherheit, aber auch nur durch qualitative Reactionen und Gegenproben konnte Gallussäure nachgewiesen werden, als einmal die Abkochung von 5 Pfund Rinde total mit Bleizuckerlösung gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit einem Ueberschufs der Säure einige Stunden gekocht wurde.

Die vom Eichenroth befreite Flüssigkeit gab an Aether neben etwas amorpher, extractartiger Masse einige Milligramm einer krystallisirten Substanz ab, die die Reactionen der Gallussäure zeigte. Stenhouse hat in früheren Versuchen in der Eichenrinde weder Tannin noch Gallussäure gefunden. Es ist sehr möglich, dafs Rinden von verschiedenem Alter gar nichts davon enthalten, und jedenfalls kommen beim Gerben mit Eichenlohe diese Stoffe kaum in Betracht.

**) Ein Theil Eichenphlobaphen ist auch in der Abkochung der Rinde (wahrscheinlich durch etwas Alkali gelöst) enthalten. Es

0,2816 Grm. Substanz gaben 0,5717 Kohlensäure u. 0,1099 Wasser.
0,2771 „ „ „ 0,5619 „ „ 0,1097 „

In 100 Theilen :

C	55,4	55,3
H	4,3	4,4

Die mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum braune flockige Calcium- und Baryumverbindungen.

Nach sorgfältigem Waschen wurden sie auf Porcellan ausgetrocknet und zerrieben. (Für die Analyse bei 130° getrocknet.)

Calciumverbindung :

0,2538 Grm. Substanz gaben 0,4811 Kohlensäure u. 0,0946 Wasser.
0,3598 „ „ „ 0,756 schwefelsaures Calcium.

Baryumverbindung :

0,2749 Grm. Substanz gaben 0,4685 Kohlensäure u. 0,0838 Wasser.
0,3873 „ „ „ 0,1021 schwefelsaures Baryum.

C	51,7	C	46,5
H	4,1	H	3,4
Ca	6,2	Ba	17,8

Hierfür hätte man annähernd die Formeln :

$\Theta_{26}H_{24}\Theta_{14}$		$\Theta_{26}H_{22}\Theta a\Theta_{14}$		$\Theta_{26}H_{22}Ba\Theta_{14}$	
C	55,7	C	52,2	C	44,9
H	4,3	H	3,7	H	3,2
		Ca	6,7	Ba	19,7

Oxydirt man das Eichenphlobaphen mit schmelzendem Kalihydrat und trennt die Producte so, wie früher mehrfach beschrieben wurde, so findet man als Endproducte *Phloroglucin* und *Protocatechusäure,* deren Nachweis keine Schwierigkeiten bot.

Bei einem anderen Versuch dieser Art, wo die Hitze etwas andauernder gewesen war, war die letztere zum Theil in *Brenzcatechin* verwandelt worden.

---

geht in die Fällung über, welche Schwefelsäure darin hervorbringt, und bleibt zurück, wenn man diese mit viel Wasser behandelt.

Ein dritter Versuch endlich, der bald nach der Wasserstoffentwickelnng unterbrochen wurde, gab eine durch Bleizucker fällbare und dadurch vom Phloroglucin trennbare, krystallisirte Verbindung, deren Reactionen von denen der Protocatechusäure darin etwas abweichend waren, dafs ihre Lösung von Eisenchlorid nicht grün, sondern zuerst blau gefärbt wurde; ihre Analyse wies weniger Kohlenstoff und mehr Krystallwasser aus, als der Protocatechusäure zukommt, von der sie übrigens wahrscheinlich nicht frei war.

Ihre Menge war jedoch zu einer weiteren Ermittelung ihrer Verhältnisse nicht ausreichend. Sie scheint ein Zwischenglied dieses Oxydationsprocesses zu sein, der mit der Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure endigt, und in dieser Richtung wäre der Versuch später wieder aufzunehmen.

Das Eichenphlobaphen reiht sich also einer Anzahl verwandter Substanzen an, denen die Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure bei der Oxydation durch Aetzkali gemeinsam ist. Auf denselben Kohlenstoffgehalt bezogen vergleicht sich ihre Zusammensetzung, wie folgt :

$C_{26}H_{24}O_{12}$	Kastaniengerbstoff.
$C_{26}H_{22}O_{13}$	Oxydationsproducte desselben.
$C_{26}H_{24}O_{13}$	
$C_{26}H_{24}O_{14}$	Eichenphlobaphen.
$C_{26}H_{22}O_{11}$	Kastanienroth.
$C_{26}H_{22}O_{11}$	Ratanhiaroth.
$C_{26}H_{18}O_{12}$	Filixroth.

X. Ueber die Bestandtheile der Tormentill-Wurzel;

von *O. Rembold.*

Nachdem ich in einer früheren Untersuchung die Ellagsäure als Zersetzungsproduct des Granatgerbstoffs aufgefunden

hatte *), beabsichtigte ich, die Verhältnisse dieser Säure und ihre Beziehung zur Gallussäure näher zu studiren, und versuchte, ob nicht die Tormentillwurzel, die auch unter den ellagsäurehaltigen Materialien genannt wird, eine reichlichere Gewinnung derselben möglich machte, als die Granatwurzelrinde und die Galläpfel, aus welchen letzteren die Ausbeute, nach der bis jetzt bekannten Methode wenigstens, eine noch geringere und unzuverlässigere ist. Ich erreichte zwar meinen Zweck nicht, denn die Ellagsäure ist in der Tormentillwurzel spärlich vorhanden; aber ich habe bei dieser Gelegenheit festgestellt, dafs sich ihr Gerbstoff in ein Phlobaphen überführen läfst, welches mit Kalihydrat oxydirt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* liefert, und habe aufserdem in ihr eine ziemlich reichliche Menge der für die Chinarinden bisher für characteristisch gehaltenen *Chinovasäure* aufgefunden.

Das wässerige Decoct der gröblich gestofsenen Wurzel wurde mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die erhaltène Flüssigkeit etwas eingeengt.

Eine Partie derselben wurde neuerdings mit Bleizucker versetzt und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei ausgefällt.

Der erste Niederschlag (a) war blafsröthlich, der letztere (b) fast weifs. Beide, wohl ausgewaschen und neuerdings zersetzt, gaben die Flüssigkeiten A und B.

A war rothbraun, gab an Aether weder Gallussäure, noch einen anderen krystallisirten Körper, sondern nur Spuren einer amorphen extractartigen Substanz ab. Mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden lang gekocht, schied sich rothbraunes, amorphes *Tormentillroth* nebst kleinen Mengen Chinovasäure aus.

---

*) Diese Annalen CXLIII, 285.

(Gegen Aether als Lösungsmittel verhält sich die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Schwefelsäure wie vor dieser Behandlung.)

In der vom Tormentillroth getrennten Flüssigkeit ist *Zucker* enthalten. (Gewonnen durch Ueberführen der Schwefelsäure in schwefelsaures Blei, Entbleien des Filtrates mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen, Reinigen mit Kohle.) Honiggelber Syrup von den bekannten Zuckerreactionen. Bei 60° getrocknet gab er analysirt die Zahlen :

0,249 Grm. Substanz gaben 0,3638 Kohlensäure u. 0,1528 Wasser.

	$C_6H_{12}O_6$	
C	40,0	39,8
H	6,7	6,8

Verdampft man A bis zum Extract und kocht man dieses mit concentrirter Kalilauge durch etwa zwei Stunden, sättigt dann mit Schwefelsäure ab, filtrirt und schüttelt mit Aether aus, so geht in den ätherischen Auszug eine Quantität *Ellagsäure*, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser trennbar ist von einem zweiten Körper, der sich im Verdampfungsrückstande des Aethers befindet. Dieser ist durch Bleizucker fällbar, krystallinisch, giebt mit Eisenchlorid eine blaue, vergrünende Farbenerscheinung. Bei der Analogie des Verhaltens hatte es etwas Wahrscheinlichkeit, dafs diese Substanz blofs eine durch einen Nebenbestandtheil verunreinigte Protocatechusäure sei, allein die kleine Menge verfügbaren Materials liefs eine sichere Entscheidung nicht zu. Phloroglucin fand sich nicht vor.

Tormentillroth. Das, wie vorhin angegeben, erhaltene rohe Product enthält noch eine kleine Menge Chinovasäure, die man am Besten durch eine Behandlung mit Barytwasser abtrennt. Die Chinovasäure geht in Lösung, und das Tormentillroth giebt mit dem Baryt eine unlösliche braune Verbindung, die man sorgfältig auswascht.

Dann zersetzt man sie noch feucht mit Salzsäure, filtrirt und wascht wieder aus, löst endlich den Rückstand in sehr verdünntem Ammoniak und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Rothbrauner, amorpher Niederschlag von den Lösungs- und Verbindungsverhältnissen der Phlobaphene. Bei 125° getrocknet gab die Analyse :

0,2467 Grm. Substanz gaben 0,5536 Kohlensäure u. 0,0955 Wasser.
In 100 Theilen : C 61,2, H 4,3.

Das Tormentillroth hat sonach dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Ratanhiaroth von Grabowski und das Kastanienroth von Rochleder, und ist damit wahrscheinlich identisch, denn es giebt, wie diese beiden, bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali *Protocatechusäure* und *Phloroglucin,* die nach bekannter Methode getrennt und erkannt wurden.

Die aus dem Bleiniederschlag b erhaltene Flüssigkeit B war fast farblos und gab beim vorsichtigen Verdampfen unter schwach gelbröthlicher Färbung der Flüssigkeit einen entsprechend gefärbten amorphen zerreiblichen Rückstand von *Tormentillgerbstoff.* Es fand sich, dafs derselbe, bei 120° getrocknet, beinahe dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Tormentillroth, in welches er sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt, wobei kaum Spuren von Zucker nachweisbar waren.

0,2654 Grm. Substanz gaben 0,5916 Kohlensäure u. 0,1059 Wasser.
0,255 „ „ „ 0,5675 „ „ 0,1079 „

			$C_{26}H_{22}O_{11}$?
C	60,8	60,7	61,2
H	4,6	4,7	4,3

Eine ähnliche Verwandlung erleidet der Kastaniengerbstoff, der sich bei 100° getrocknet von dem daraus gebildeten Kastanienroth nur durch $+ H_2O$ unterscheidet *).

*) Rochleder, Sitzungsberichte der Wiener Acad. 1866. Novemberheft; im Auszuge Zeitschr. f. Chem. 1867, 76.

Der Tormentillgerbstoff fällt Leimlösung und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Eisenreaction, die auf Zusatz von Soda dunkelviolettroth wird.

Eine gröfsere, aber sehr unreine Partie dieses Gerbstoffes enthält offenbar die Flüssigkeit A, aus der beim Kochen mit Schwefelsäure neben dem Tormentillroth etwas Zucker erhalten worden war. Der letztere scheint vornehmlich von Chinovin herzurühren, welches in Zucker und Chinovasäure spaltbar ist *).

Chinovasäure läfst sich überdiefs aus der Wurzel ziemlich reichlich nach folgendem Verfahren gewinnen :

Man kocht sie zweimal mit dünner Kalkmilch aus, filtrirt das Decoct und macht es mit Salzsäure sauer.

Der herausfallende voluminöse, flockige, schmutzig-röthliche Niederschlag wird ausgewaschen, in Barytwasser vertheilt, aufgekocht und filtrirt. Am Filter bleibt ein rothbrauner Rest, der das Phlobaphen enthält.

Das Filtrat wird wieder mit Salzsäure gefällt, der gut gewaschene Niederschlag in viel Alkohol heifs gelöst, und diese noch röthliche Lösung mit Thierkohle bis zur völligen Entfärbung gekocht.

Destillirt man nun von dem Filtrate einen Theil des Weingeistes ab, so fällt die Säure als farbloses, sandiges Krystallpulver heraus, ein starkes Stofsen der Flüssigkeit verursachend.

Man trennt dasselbe von der Mutterlauge, die beim Abdampfen noch eine weitere Quantität liefert, und wascht die Krystalle mit kaltem Alkohol. Sie sind blendend weifs, von sehr scharf ausgebildeten mikroscopischen Formen, und von allen den Eigenschaften, die Hlasiwetz zuletzt von dieser Säure, die homolog ist mit der Phtalsäure, angegeben hat.

---

*) Diese Annalen CXI, 182.

0,2467 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,665 Kohlensäure und 0,2176 Wasser.

0,2510 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,6802 Kohlensäure und 0,2236 Wasser.

			$C_{24}H_{38}O_4$
C	73,5	73,9	73,8
H	9,8	9,9	9,7

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

---

46) Ueber toluolschweflige Säure

nach Untersuchungen von *Robert Otto* und *Oscar v. Gruber*

mitgetheilt

von *Robert Otto.*

Zweite Abhandlung *).

VII. *Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf toluolschweflige Säure.*

Gleiche Molecule trockenen toluolschwefligsauren Natriums und Phosphorsuperchlorids wirken heftig auf einander ein;

---

*) Vgl. diese Annalen CXLII, 92. In dieser Abhandlung ist für den Sulfotoluolsäureäthyläther eine falsche Formelberechnung und Analyse angegeben worden (S. 100). Es mufs heifsen :

0,240 Grm. gaben 0,4715 CO_2 und 0,1450 H_2O.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	54,0	53,6
H_{12}	12	6,0	6,7
S	32	16,0	—
O_3	48	24,0	—
	200	100,0.	

die Masse verflüssigt sich ohne Anwendung äufserer Wärme, nimmt eine gelbe Färbung an und wird beim Erkalten wieder fest; zieht man dieselbe dann zur Entfernung der Salze u. s. w. wiederholt mit Wasser aus und krystallisirt das Unlösliche aus wenig Aether um, so erhält man schöne grofse Krystalle, welche durch ihren bei 69 bis 70° liegenden Schmelzpunkt, ihren eigenthümlichen Geruch und an ihrem chemischen Verhalten leicht als Sulfotoluolchlorür erkannt wurden.

In concentrirter Kalilauge löste es sich auf; die Lösung enthielt sulfotoluolsaures Kalium, welches aus heifsem Weingeist in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen anschofs, die 18,1 pC. Kalium enthielten. Die Formel $C_7H_7KaSO_3$ verlangt 18,5 pC. Ka. — Das aus dem Chlorür durch Einwirkung von Ammoniak gewonnene Amid glich in jeder Hinsicht dem Sulfotoluolamid und schmolz wie dieses bei 140°.

Dem rohen, nicht durch Krystallisation gereinigten Chlorür ist ein ölförmiges, nicht krystallisirendes Product beigemengt, welches beim Kochen des Chlorürs mit Kalilauge oder Ammoniakflüssigkeit zur Ueberführung desselben in sulfotoluolsaures Kalium resp. Sulfotoluolamid ungelöst zurückbleibt. Die Zusammensetzung desselben konnte wegen der geringen Menge, in welcher dasselbe auftrat, nicht ermittelt werden. Bei der Zersetzung der benzolschwefligen Säure durch Phosphorsuperchlorid entstand aufser dem Chlorür der Sulfobenzolsäure, wie der Eine von uns *) gezeigt hat, ebenfalls ein in Kali und Ammoniak nicht lösliches Nebenproduct. Es mag schliefslich hier erwähnt werden, dafs bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf sulfotoluolsaures Natrium regelmäfsig eine, wahrscheinlich ähnlich zusammenge-

*) Diese Annalen CXLI, 374.

setzte, nicht krystallisirende Verbindung — aufser Sulfotoluolchlorür — entsteht. Wir sind im Besitze von nicht unbeträchtlichen Quantitäten derselben, welche wir als Nebenproduct bei der Darstellung des zu diesen Untersuchungen benutzten Sulfotoluolchlorürs erhalten haben. Die Ermittelung der Natur dieses Körpers lag aufser dem Bereiche unserer Arbeit.

VIII. *Einwirkung von Natriumamalgam auf toluolschweflige Säure.*

Toluolschwefligsaures Natrium wurde in möglichst concentrirter Lösung mit einem grofsen Ueberschufs an Natriumamalgam 2 Tage lang unter gelindem Erwärmen in Berührung gelassen. Aus der stark alkalischen Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure ab, die nach ihrer Reinigung durch Umkrystallisiren an Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften leicht als unveränderte toluolschweflige Säure erkannt werden konnte. Aus der Salzsäure- und Kochsalz-haltigen Flüssigkeit konnte durch Aether der Rest der toluolschwefligen Säure ausgezogen werden. Da eine andere organische Verbindung nicht entstanden war, so wirkt Natriumamalgam *nicht* auf oluolschweflige Säure ein.

IX. *Einwirkung von Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei erhöhter Temperatur auf toluolschweflige Säure.*

Toluolschweflige Säure wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser 2 bis 3 Stunden auf etwa 120 bis 130^0 erhitzt. Nach dem Erkalten enthielten die Röhren eine fast farblose Krystallmasse (K) und eine darüberstehende schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit (F). Beim Oeffnen war kein Druck vorhanden.

Die von der Flüssigkeit F mechanisch getrennten Krystalle K wurden zunächst, um etwa noch beigemengte toluolschweflige Säure zu entfernen, mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natrium, dann mit Wasser abgewaschen und zu ihrer Reinigung schliefslich aus heifsem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben dieselben mit chromsaurem Blei verbrannt folgende Resultate :

0,3815 Grm. gaben 0,7295 CO_2 und 0,1615 H_2O.

0,150 Grm. gaben mit chromsaurem Kupfer verbrannt *) 0,252 $SBaO_4$.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{14}H_{14}S_2O_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	60,4	60,0
H_{14}	14	5,0	5,4
S_2	64	23,0	23,0
O_2	32	11,6	—
	278	100,0.	

Dieselbe Verbindung hat bereits Märker **) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metabenzylsulfhydrat dargestellt und als Oxybenzylbisulfür beschrieben. Die von ihm angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen unseres Präparates genau überein.

Das Oxybenzylbisulfür ist weder in Wasser, noch in Alkalien löslich, es löst sich leicht in Aether und heifsem Weingeist. Aus letzterem krystallisirt es in schönen farblosen, geruchlosen, soliden rhombischen Tafeln von starkem Glasglanze, deren Schmelzpunkt bei 74° liegt. Beim Erhitzen in Wasser schmelzen sie zu einem farblosen Oele; auf dem Platinbleche erhitzt verbrennen sie mit stark rufsender Flamme. Sublimat bringt in der alkoholischen Lösung derselben keinen

*) Vergl. unten : Eine neue Schwefelbestimmung mit chromsaurem Kupfer.

**) Diese Annalen CXXXVI, 75.

Niederschlag hervor. Mit Wasserstoff in statu nascendi (Zink und Schwefelsäure) behandelt, gehen sie rasch in Metabenzylsulfhydrat nach der Gleichung :

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + 6H = 2H_2O + 2C_7H_8S$$

über. Das Metabenzylsulfhydrat konnte leicht an seinem Geruche, seinem Schmelzpunkte und Reactionen (vergl. oben) erkannt werden.

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure wird das Oxybenzylbisulfür in Nitrosulfotoluolsäure übergeführt.

Die neben dem Oxybenzylbisulfür in den Röhren erhaltene Flüssigkeit (F) war stark sauer. Sie wurde mit kohlensaurem Baryum gesättigt. Die Lösung des Baryumsalzes erstarrte beim Eindampfen zu einem Krystallbrei von atlasglänzenden Blättchen. Diese durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt bestanden aus sulfotoluolsaurem Baryum.

0,230 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,1120 $SBaO_4$ = 28,6 pC. Ba. Die Formel $C_{14}H_{14}BaS_2O_6$ verlangt 28,6 pC. Ba.

Zur Controle wurde dieses Baryumsalz mit kohlensaurem Natrium in das Natriumsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt und analysirt.

0,468 Grm. gaben 0,165 SNa_2O_4 = 11,4 pC. Na. Sulfotoluolsaures Natrium $C_7H_7NaSO_3$ enthält 11,8 pC. Na.

Bei der Zersetzung der toluolschwefligen Säure entstehen demnach Toluolschwefelsäure und Oxybenzylbisulfür nach folgender Gleichung :

$$3\,C_7H_8SO_2 \text{ gaben } C_{14}H_{14}S_2O_2 + C_7H_8SO_3 + H_2O.$$

Das Wasser nimmt demnach an der Zersetzung nicht Theil.

Erhitzte man die mit toluolschwefliger Säure und Wasser angefüllten Röhren über 160°, so sprangen sie regelmäfsig; der Inhalt roch dann stark nach SO_2 und es fanden sich in ihm aus Toluol bestehende Oeltröpfchen. Wahrscheinlich wurden diese Producte in Folge secundärer Zersetzungen gebildet.

Die benzolschweflige Säure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120° in analoge Producte : in Benzolschwefelsäure und einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_2O_2$. Ueber diesen wird in einer besonderen Mittheilung berichtet werden.

Sulfotoluolchlorür in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 140 bis 160° beiläufig erhitzt, zerfiel, wie schon Märker (a. a. O.) beobachtet hat, in Salzsäure und Sulfotoluolsäure.

Da uns einiges Material zu Gebote stand, so haben wir einige Zersetzungsproducte des Oxybenzylbisulfürs untersucht.

a. *Einwirkung von Brom auf Oxybenzylbisulfür.*

Dasselbe wurde in Wasser suspendirt und so lange Brom hinzugetröpfelt, das unter Erwärmen und Verschwinden der gelben Farbe aufgenommen wurde, bis bei wiederholtem Schütteln und längerem Stehen das überstehende Wasser noch von freiem Brom gelb gefärbt blieb. Die resultirende gelbe krümelige Krystallmasse wurde durch Abwaschen mit Wasser vom anhängenden Brom befreit, getrocknet und aus heifsem Benzol (Siedepunkt : 110 bis 120°) umkrystallisirt, woraus es in kleinen rhombischen Krystallen anschofs.

0,2060 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1060 AgBr.

0,2340 Grm. gaben 0,4005 CO_2 und 0,0830 H_2O.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	47,0	46,7
H_{13}	13	3,6	3,9
Br	80	22,4	21,9
S_2	64	17,9	—
O_2	32	9,1	—
	357	100,0.	

Die Bildung des Productes erfolgt nach der Gleichung :

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + 2\,Br = C_{14}H_{13}BrS_2O_2 + BrH.$$

Das Monobromoxybenzylbisulfür ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Aether und Benzol, sowie in Alkohol,

in diesem jedoch nicht ohne Zersetzung (siehe unten). Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge löst es sich bis auf eine kleine Menge auf. Die Lösung, welche bald erstarrt, enthält aufser Bromkalium das Kaliumsalz einer organischen Säure, welche durch Salzsäure abgeschieden werden kann und wahrscheinlich aus toluolschwefliger Säure besteht.

In überschüssigem concentrirtem wässerigem Ammoniak löste sich beim Erwärmen das Bromür leicht zu einer hellgelben Flüssigkeit. Aus dem beim Eindampfen derselben bleibenden Rückstande wurde zunächst durch kaltes Wasser Bromammonium ausgezogen. Das darin Unlösliche löste sich leicht in heifsem Wasser auf; beim Erkalten krystallisirte ein Amid heraus, welches *nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser* (siehe unten) bei 140^0 schmolz und mit Sulfotoluolamid identisch war.

Ueber Schwefelsäure getrocknet :

0,2240 Grm. gaben 0,4005 CO_2 und 0,120 H_2O.

0,2440 Grm. gaben 0,01946 N.

Hieraus berechnet sich die Formel $\left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	49,1	48,8
H_9	9	5,3	5,9
N	14	8,2	8,0
S	32	18,7	—
O_2	32	18,7	—
	171	100,0.	

Die Bildung des Sulfotoluolamids aus dem Bromür läfst sich durch eine einfache wahrscheinliche Gleichung nicht deuten. Dafs bei dem Processe noch ein anderes wesentliches Nebenproduct entsteht, ist nicht anzunehmen; denn dann hätten wir dieses, da wir nicht mit Minimalquantitäten arbeiteten, beobachten müssen. Wir vermuthen, dafs bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Bromür sich *zunächst*

das *Amid der toluolschwefligen Säure* bildet, und dafs dieses, wie die toluolschweflige Säure selbst, allmälig, beim Umkrystallisiren, durch Aufnahme von Sauerstoff in das Amid der Toluolschwefelsäure übergeht. Die Entstehung des Amids der toluolschwefligen Säure läfst sich durch folgende einfache Gleichung interpretiren:

$$C_{14}H_{13}BrS_2O_2 + 3\,NH_3 = 2\,\left.\begin{matrix}C_7H_7SO\\H\\H\end{matrix}\right\}N + NH_4Br.$$

Für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme scheint auch das zu sprechen, dafs der Schmelzpunkt des *einmal* umkrystallisirten Amids bei 123° lag und erst durch wiederholtes Umkrystallisiren allmälig auf 140° stieg; dafs das ursprüngliche Amid mit Zink und Schwefelsäure augenblicklich Metabenzylsulfhydrat gab, während reines, direct aus Sulfotoluolchlorür dargestelltes Amid durch Zink und Schwefelsäure *nicht* zu Sulfhydrat reducirt wird.

In alkoholfreiem Aether gelöst nimmt das Oxybenzylbisulfür ebenfalls Brom auf; beim Verdunsten der braunen ätherischen Lösung, zuletzt in der Wärme, blieb ein braunes Oel, welches sich unter Abgabe von Brom allmälig zu zersetzen schien. Aus der Lösung desselben in absolutem Alkohol schieden sich wasserhelle, lange, concentrisch gruppirte vierseitige Nadeln ab, die bromfrei waren und bei 65 bis 72° schmolzen. Sie enthielten 59,1 pC. C und 8,0 pC. H.

b. *Einwirkung von Phosphorchlorid auf Oxybenzylbisulfür.*

Es wurden beide Verbindungen, im Verhältnifs von 2 Mol. zu 1 Mol., unter gelindem Erwärmen zusammengerieben. Das Gemisch zerflofs bald zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrte. Bei fortgesetztem Erwärmen ward das Product immer satter gelb, nahm einen eigenthümlichen, an Chlorschwefel erinnernden Geruch an und schliefslich ging die Färbung in Olivengrün über. Bei Zusatz von Wasser

wurde das Chlorür gelblich und krystallinisch. Es besafs einen eigenthümlichen, an Sulfotoluolchlorür erinnernden, zugleich fischigen Geruch.

Beim Kochen mit Kalilauge löste sich dasselbe bis auf einen kleinen Antheil auf. In der Lösung war aufser Chlorkalium toluolschwefligsaures Kalium enthalten. Das Unlösliche, beim Erkalten krystallinisch Erstarrende krystallisirte aus Alkohol in kleinen glasglänzenden Blättchen, die bei 41 bis 42° schmolzen und höchst wahrscheinlich mit dem von Märker *) beschriebenen Metabenzylbisulfür identisch waren. Durch Wasserstoff im statu nascendi gaben sie augenblicklich Metabenzylsulfhydrat.

Weitere Versuche anzustellen hinderte leider die geringe Menge des zu Gebote stehenden Materials.

X. *Verhalten der toluolschwefligen Säure beim Erhitzen mit Kaliumhydrat.*

Bekanntlich ist in neuerer Zeit ziemlich gleichzeitig von verschiedenen Chemikern, Kekulé, Wurtz, Dusart, das Verhalten der Sulfobenzolsäure und ihrer Homologen beim Schmelzen mit Kaliumhydrat studirt worden. Es zerfallen diese Säuren bekanntlich dabei in die s. g. Phenole und in schwefligsaures Salz, z. B. :

$$\underset{\text{sulfobenzolsaures Kalium}}{C_6H_5KaSO_3} + KaHO = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_6O} + \underset{\text{schwefligsaures Kalium}}{SKa_2O_3}$$

Es war nun auch von Interesse, das Verhalten der toluolschwefligen Säure gegen dasselbe Reagens kennen zu lernen.

Gleiche Molecule Kaliumhydrat und trockenes toluolschwefligsaures Kalium wurden in einer Retorte im Oelbade bis auf 250 bis 300° erhitzt; die Masse schmolz bald und es destillirte eine reichliche Menge einer wasserhellen Flüssig-

*) Diese Annalen CXXXVI, 87.

keit über, welche nach einmaliger Rectification constant bei 110 bis 112° siedete und aus Toluol bestand. In dem Retortenrückstande war schwefligsaures Kalium enthalten. Wie zu erwarten stand, wird also toluolschwefligsaures Salz bei der Destillation mit Kaliumhydrat in schwefligsaures Salz und Toluol nach der Gleichung :

$$C_7H_7KaSO_2 + KaHO = SKa_2O_3 + C_7H_8$$

zerlegt.

XI. *Einwirkung von rauchender Salpetersäure und salpetriger Säure auf toluolschweflige Säure.*

Toluolschweflige Säure löst sich in rauchender Salpetersäure unter starker Einwirkung auf; aus der Lösung fällt Wasser ein weifses krystallinisches Pulver, das mit Wasser abgewaschen wurde, um die anhängende Salpetersäure und Nitrosulfotoluolsäure (siehe unten) zu entfernen. Aus heifsem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gab die Verbindung folgende analytische Resultate :

I. 0,2520 Grm. gaben 0,4760 CO_2 und 0,102 H_2O.

II. 0,3420 „ „ 0,4850 $SBaO_4$.

III. 0,5805 „ „ bei 758 MM. und 18°,1 23 CC. = 0,02708 Grm. N.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{21}	252	51,0	51,5	—	—
H_{22}	22	4,5	4,5	—	—
N_2	28	5,7	—	—	5,2
S_3	96	19,4	—	19,4	—
O_6	96	19,4	—	—	—
	494	100,0.			

Diese Verbindung, die man als Diazotrisulfotoluolhydrür bezeichnen könnte, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in

heifsem absolutem Alkohol, leicht in heifsem Benzol (Siedepunkt 120 bis 140°). Aus diesem krystallisirt sie in kleinen, weifsen, harten, glasglänzenden, bei 190° schmelzenden, sehr regelmäfsig ausgebildeten rhombischen Tafeln.

Eine analog zusammengesetzte Verbindung hat der Eine von uns durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure aus benzolschwefliger Säure dargestellt *).

Die von dieser Verbindung ablaufende saure Flüssigkeit enthält Salpetersäure und Nitrosulfotoluolsäure. Sie wurde zur Entfernung der ersteren im Wasserbade eingedampft; es blieb ein gelblicher, leicht zerfliefslicher Rückstand, welcher in Wasser gelöst wurde und zur Darstellung des nitrosulfotoluolsauren Baryums diente. Dieses bildete, übereinstimmend mit den Angaben von Jaworsky **) und Märker ***), in kaltem Wasser und Alkohol fast unlösliche, in heifsem Wasser reichlich lösliche, schwach gelblich gefärbte, glänzende, aus sechsseitigen rhombischen Täfelchen bestehende Krystalle, die beim Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft verpuffen.

Bei 150° getrocknet :

1. 0,3560 Grm. gaben 0,3790 CO_2 und 0,070 H_2O.
2. 0,2090 „ „ 0,0865 $SBaO_4$.
3. 0,1990 „ „ 0,0810 $SBaO_4$.
4. 0,1540 „ „ 0,0630 $SBaO_4$.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6$			Gefunden 1.	2.	3.	4.
C_{14}	168	29,5	29,0	—	—	—
H_{12}	12	2,1	2,2	—	—	—
N_2	28	4,9	—	—	—	—
S_2	64	11,3	—	—	—	—
O_{10}	160	28,1	—	—	—	—
Ba	137	24,1	—	24,3	23,9	24,1
	569	100,0.				

*) Diese Annalen CXLI, 365.

**) Zeitschr. f. Chem. Neue Folge I, 222.

***) a. a. O.

0,2225 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0135 H_2O = 6,1 pC.

1,5185 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0895 H_2O = 5,9 pC.

Dieser Krystallwassergehalt stimmt mit der Formel $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6 + 2H_2O$ überein, welche 5,9 pC. verlangt. Denselben Krystallwassergehalt fand auch Märker, während Jaworsky (a. a. O.) $3H_2O$ fand.

Die Bildung der Azoverbindung und der Nitrosulfotoluolsäure aus der toluolschwefligen Säure läfst sich durch folgende Gleichung erklären :

$$5(C_7H_8SO_2) + 4NO_2 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + 2(C_7H_7[NO_2]SO_3) + 2H_2O.$$

Die Azoverbindung kann auch auf einem anderen Wege, durch Einwirkung von *salpetriger Säure* auf toluolschweflige Säure, dargestellt werden. Löst man diese in absolutem Alkohol auf und leitet in die Lösung einen Strom von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure), so scheidet sich bei einem gewissen Punkte in der Flüssigkeit eine krystallinische Verbindung ab (vergl. S. 22). Man fährt mit dem Einleiten der salpetrigen Säure noch eine Zeit lang, unter gelinder Erwärmung der alkoholischen Flüssigkeit fort, wascht das Product zur Entfernung freier Salpetersäure mit Wasser und krystallisirt es aus Benzol um. Auch hier entsteht neben der Azoverbindung Nitrosulfotoluolsäure. In gleicher Weise kann man die toluolschweflige Säure in wässeriger Lösung in die Azoverbindung überführen. Nach diesen beiden Methoden erhält man eine bessere Ausbeute an Azoverbindung, als durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure, wobei vorwiegend Nitrosäure entsteht.

0,2765 Grm. auf obige Weise dargestellte Azoverbindung gaben 0,5130 CO_2 und 0,1230 H_2O, entsprechend 50,6 pC. C und 4,9 pC. H.

0,320 Grm. gaben 0,4550 $SBaO_4$ = 19,5 pC. S. Die Formel $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ verlangt 51,0 pC. C, 4,5 pC. H, 19,4 pC. S.

0,154 Grm. aus der sauren Flüssigkeit dargestellten, bei 150° getrockneten nitrosulfotoluolsauren Baryums gaben 0,063 $SBaO_4$ = 24,1 pC. Ba. Die Formel $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6$ verlangt 24,1 pC. Ba.

Die Entstehung der beiden Producte aus toluolschwefliger Säure und salpetriger Säure läfst sich durch folgende Gleichung interpretiren :

$$4(C_7H_8SO_2) + 2\,N_2O_3 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + C_7H_7(NO_2)SO_3 + NHO_2 + H_2O.$$

Auch auf eine ätherische Lösung von toluolschwefliger Säure wirkt N_2O_3 ein; der Procefs scheint aber unter diesen Umständen in anderer Richtung zu verlaufen.

Leitet man die salpetrige Säure in eine durch Eis abgekühlte Lösung von toluolschwefliger Säure in Wasser oder Alkohol und unterbricht die Einwirkung, sobald in der Flüssigkeit Krystallabscheidung (vergl. S. 21) stattfindet, filtrirt die Krystalle ab und krystallisirt sie aus heifsem Weingeist, aus welchem sie in schönen weifsen Nadeln anschiefst, um, so hat man in ihnen eine andere stickstoffhaltige Verbindung gewonnen, welche sich schon durch ihre gröfsere Löslichkeit in heifsem Alkohol und ihren niedrigeren Schmelzpunkt von der Azoverbindung unterscheidet. Sie ist das *erste* Product der Einwirkung von N_2O_3 auf toluolschweflige Säure und aus ihr entsteht bei fortgesetzter Einwirkung von N_2O_3, wie uns directe Versuche zeigten, neben Nitrosulfotoluolsäure die Azoverbindung. Obgleich wir die Verbindung wiederholt, unter den verschiedenartigsten Umständen, mit Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln darstellten, so wagen wir dennoch nicht, für dieselbe eine Formel aufzustellen; weil bei den Analysen der einzelnen Producte stets abweichende Zahlen erhalten wurden. Wahrscheinlich liegt der Grund hierfür darin, dafs neben dieser Verbindung sich stets etwas Azoverbindung bildet, in welche sie, wie oben erwähnt, bei anhaltender Einwirkung von N_2O_3 übergeht. Der Schmelzpunkt der Verbindung schwankte zwischen 102 und 127°; über ihren

Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sie sich unter Bräunung und Gasentwickelung. Die Analysen gaben 46 bis 50 pC. C, 5 bis 6 pC. H, 17,6 bis 18,0 pC. S, die volumetrischen Stickstoffbestimmungen 6 bis 7 pC. Dieselbe Verbindung scheint auch, neben Nitrosulfotoluolsäure, zu entstehen, wenn man zu einer verdünnten wässerigen Lösung von toluolschwefliger Säure concentrirte gewöhnliche Salpetersäure tröpfelt. Sie scheidet sich als weifser krystallinischer Niederschlag ab.

Beim Kochen dieser Verbindung mit Baryumhydrat entsteht ein aus Wasser in schönen, kugelig zusammengewachsenen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz, dessen Zusammensetzung ebenfalls nicht mit Bestimmtheit angegeben werden kann.

XII. *Nitrotoluolschweflige Säure.*

a. *Nitrosulfotoluolchlorür.* Gleiche Molecule trockenes nitrosulfotoluolsaures Natrium und Phosphorchlorid wirken erst beim Erwärmen auf einander ein; die Masse wird schliefslich vollständig flüssig. Man giefst sie in Wasser — zur Entfernung der Salze u. s. w. —, löst das Unlösliche in reinem Aether und läfst schliefslich im Vacuo verdunsten. Das so dargestellte Nitrosulfotoluolchlorür ist ein gelbliches, ähnlich wie Sulfotoluolchlorür riechendes Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol.

Mit Baryumhydrat gekocht entsteht aus dem Chlorür wieder nitrosulfotoluolsaures Salz. 0,2090 Grm. auf diese Weise erhaltenen Baryumsalzes gaben bei 150° getrocknet 0,0880 $SBaO_4$ = 24,7 pC. Ba. Die Formel verlangt 24,1 pC. Ba.

Durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure konnte aus dem Chlorür kein mit den Wasserdämpfen flüchtiges Mercaptan erhalten werden; es entstand ein unansehnliches, braunes harziges Zersetzungsproduct.

b. *Nitrosulfotoluolamid* wurde durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf das Chlorür dargestellt. Sehr

schöne, stark glasglänzende, vierseitige rhombische Säulen oder lange Nadeln, farblos, mit einem Stich ins Gelbliche versehen. In heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich; in zur Lösung unzureichendem Wasser schmelzen sie zu einem Oele. Schmelzpunkt 128°.

0,2405 Grm. gaben über Schwefelsäure getrocknet 0,3420 CO_2 und 0,090 H_2O.

Berechnet für:		$\left.\begin{matrix}C_7H_6(NO_2)SO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	Gefunden
C_7	84	38,9	38,8
H_8	8	3,7	4,1
N_2	28	13,0	—
S	32	14,8	—
O_4	64	29,6	—
	216	100,0.	

c. *Nitrotoluolschwefligsaures Natrium* wurde durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in *reinem* Aether gelöstes Nitrosulfotoluolchlorür gewonnen. Aus der mit Salzsäure versetzten Lösung wurde die nitrotoluolschweflige Säure mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb die Säure Anfangs ölförmig, bald krystallinisch erstarrend zurück. Sie wurde in das Natriumsalz übergeführt, welches in Wasser leicht löslich, aus Alkohol in kleinen federfahnenförmig gestreiften Nadeln krystallisirte.

Bei 120° getrocknet:

1. 0,2365 Grm. gaben 0,078 SNa_2O_4.
2. 0,1040 „ „ 0,1440 CO_2 und 0,030 H_2O.

Berechnet für die Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_6(NO_2)SO\\Na\end{matrix}\right\}O$			Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_7	84	37,7	—	37,7
H_6	6	2,7	—	3,2
N	14	6,3	—	—
S	32	14,3	—	—
O_4	64	28,7	—	—
Na	23	10,3	10,7	—
	223	100,0.		

0,4825 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0195 = 4,1 pC. H_2O.

Die Formel $2(C_7H_6[NO_2]NaSO_2) + H_2O$ verlangt 3,9 pC. H_2O.

Trägt man in rauchende Schwefelsäure toluolschweflige Säure ein, so beobachtet man ein eigenthümliches Farbenspiel; die Flüssigkeit wird, indem sich die toluolschweflige Säure löst, roth, blau, dann satt violett; es entwickelt sich SO_2; beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit farblos und es scheidet sich ein harziger Körper aus. Aus der schwefelsauren Lösung kann ein organisches Baryumsalz erhalten werden. Mit dem Studium dieser Reaction sind wir beschäftigt; ebenso behalten wir uns die genauere Untersuchung der aus toluolschwefliger Säure durch N_2O_3 entstehenden Producte vor.

Schliefslich mag noch erwähnt werden, dafs wir mit Versuchen beschäftigt sind, aus der toluolschwefligen Säure, in derselben Weise, wie man die schweflige Säure in Unterschwefelsäure überführt, durch Einwirkung von Mangansuperoxyd eine dieser Säure entsprechende Verbindung darzustellen.

---

47) Ueber die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen mit chromsaurem Kupfer;

von *Denselben.*

Die für diese Arbeit nöthigen Schwefelbestimmungen haben wir, was zulässig war, durch Glühen der organischen Substanz mit chromsaurem Kupfer ausgeführt.

Wir stellten uns das chromsaure Kupfer aus *völlig schwefelfreiem* saurem chromsaurem Kalium durch Fällung der

Lösung desselben mit reinem salpetersaurem Kupfer dar. Der braune Niederschlag wurde durch Decantiren und zweimaliges Auswaschen mit Wasser von der gröfsten Menge salpetersauren Kaliums getrennt. Länger auszuwaschen ist nicht rathsam, da die Verbindung unter Verlust von Chromsäure dabei stets basischer wird *). Zur Bestimmung wurde das Salz bei 100° getrocknet. Die Ausführung derselben geschieht in bekannter Weise in einem böhmischen Rohre; jedoch sind folgende Vorsichtsmafsregeln nicht aufser Acht zu lassen :

1) Man erhitze den vordersten Theil der Röhre nur so stark, dafs sich kein Wasser ansammeln kann, da wie bekannt bei starkem Glühen das schwefelsaure Kupfer Schwefelsäure verlieren kann.

2) Man schreite recht langsam mit dem Verbrennen der Substanz von vorne nach hinten vor und nehme ein recht geräumiges Verbrennungsrohr, in welchem man einen weiten Gang zum Entweichen der Gase frei läfst. Da die Verbrennung ziemlich lebhaft vor sich geht, so kann, wenn diese Vorsichtsmafsregeln nicht eingehalten werden, leicht Substanz aus dem Rohre geschleudert werden. Die zu verbrennende organische Substanz darf endlich nicht mit einer zu kleinen Menge chromsauren Kupfers gemengt werden.

Der Inhalt des Rohres, ein Gemenge von Kupferoxyd, Chromoxyd, chromsauren und schwefelsauren Kupfers, wird nach der Verbrennung mit Salzsäure übergossen und, ohne vom Ungelöstbleibenden vorher abzufiltriren, mit Alkohol längere Zeit erwärmt, um die vorhandene Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Hat die Flüssigkeit eine rein grüne

---

*) Aus den von Chromsäure stark gelb gefärbten Waschwassern stellten wir uns durch Fällung mit Bleizucker chromsaures Blei dar.

Färbung angenommen, so filtrirt man vom Ungelösten ab und fällt das heifse Filtrat mit Chlorbaryum.

Die Methode gewährt folgende, wie uns scheint nicht unerhebliche Vortheile :

1) Da das chromsaure Kupfer eine bedeutende Menge wirksamen Sauerstoffs enthält, so findet mit einer verhältnifsmäfsig geringen Menge eine raschere und vollständigere Verbrennung der organischen Substanz, des Schwefels derselben zu Schwefelsäure statt, als bei Anwendung einer Mischung von Soda und Salpeter.

2) Bei der Bestimmung werden die Glasröhren nicht angegriffen; man umgeht also das zeitraubende Eindampfen des in Salzsäure gelösten Röhreninhaltes, welches zur Entfernung der Kieselsäure bei Anwendung von Soda und Salpeter unumgänglich nöthig ist.

3) Da in der Mischung keine oder nur Spuren von salpetersauren Salzen vorkommen, so fällt das schwefelsaure Baryum frei von salpetersaurem Baryum aus.

Die ganze Bestimmung kann, wenn man zweckmäfsig, d. h. ohne zu grofse Mengen von Flüssigkeit anzuwenden, arbeitet, bequem in 3 bis 4 Stunden zu Ende geführt werden. Vor den sonst ausgezeichneten Carius'schen Methoden hat dieses Verfahren, wie uns dünkt, den Vortheil, dafs es leichter auch von dem Ungeübteren und sicherer zu handhaben ist und deshalb dann angewandt zu werden verdient, wenn man nur über geringe Mengen von Material zu verfügen hat.

Greifswald, im Juli 1867.

48) Ueber Bichlorsulfobenzid;

von *Robert Otto.*

Ich habe früher *) vergeblich versucht, nach den Angaben Gericke's das Sulfobenzid direct durch Einwirkung von Chlor in Chlorsulfobenzid überzuführen. Behandelt man Sulfobenzid bei seinem Schmelzpunkte im zerstreuten Lichte mit Chlor, so spaltet es sich; es entsteht Sulfobenzolchlorür und Chlorbenzol :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + 2\,Cl \text{ giebt } \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Derselbe Spaltungsprocefs findet auch unter der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid statt **):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + PCl_5 \text{ giebt } \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl_3.$$

Läfst man endlich Chlor im Sonnenlichte auf Sulfobenzid einwirken, so tritt die Atomgruppe SO_2 verbunden mit Chlor als Sulfurylchlorür aus und es entstehen Producte, die als Abkömmlinge der bleibenden Kohlenwasserstoffreste, gebildet unter dem Einflusse des zu gleicher Zeit addirend und substituirend wirkenden Chlors, gedeutet werden können.

Es lag nahe, nach diesen negativen Resultaten, auf einem anderen Wege, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Monochlorbenzol, die Darstellung des Bichlorsulfobenzids zu versuchen. In der That gelingt es, auf diese Weise mit Leichtigkeit die gewünschte Verbindung zu erhalten. Wie bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol aufser Sulfobenzid sich Sulfobenzolsäure bildet, so entsteht selbstverständlich bei der Darstellung des Bichlorsulfobenzids zu gleicher Zeit Sulfochlorbenzolsäure. Der Procefs wird durch folgende Gleichung erklärt :

---

*) Diese Annalen CXLI, 93.

**) Daselbst CXXXV, 154.

$$3 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\,SO_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

Darstellung. — Das zu der Darstellung des Bichlorsulfobenzids dienende Monochlorbenzol war theils durch Zersetzung des Sulfobenzids mittelst Phosphorsuperchlorids, theils durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenol dargestellt worden. Siedepunkt 135 bis 140°. Man läfst auf das in einem recht geräumigen Kolben befindliche Chlorbenzol so lange die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid einwirken, bis beim Eintröpfeln der Masse in Wasser sich keine Oeltropfen mehr abscheiden. Das Schwefelsäureanhydrid wird begierig absorbirt, die Temperatur so beträchtlich erhöht, dafs man für Abkühlung Sorge tragen mufs. Beim Erkalten erstarrt die dickflüssige ölige, nur wenig gefärbte Masse, ein Gemenge von Bichlorsulfobenzid und Sulfochlorbenzolsäure; man trägt sie in Wasser ein, wobei sich die letztere auflöst, sammelt das sich abscheidende Bichlorsulfobenzid auf einem Filter und krystallisirt es, nachdem man es zur Entfernung der freien Schwefelsäure und der Chlorsulfobenzolsäure mit Wasser gewaschen hat, einmal aus heifsem starkem Alkohol um. Es ist vollkommen rein.

Aus der sauren, Schwefelsäure und Sulfochlorbenzolsäure enthaltenden Flüssigkeit wurde durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Blei das Bleisalz dargestellt.

0,1440 Grm. des durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten, bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,0730 $SPbO_4$ = 34,7 pC. Pb. Die Formel des sulfochlorbenzolsauren Blei's $C_{12}H_8Cl_2PbS_2O_6$ verlangt 35,2 pC. Pb.

Das auf oben beschriebene Weise dargestellte Bichlorsulfobenzid gab, über Schwefelsäure getrocknet, folgende analytische Resultate :

I. 0,2125 Grm. gaben 0,3855 CO_2 und 0,062 H_2O.

II. 0,400 „ „ 0,4040 AgCl.

Diese Resultate stimmen zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	50,1	49,5
H_8	8	2,8	3,2
Cl_2	71	24,8	25,0
S	32	11,2	—
O_2	32	11,1	—
	287	100,0.	

Eigenschaften. — Das Bichlorsulfobenzid bildet sehr schöne lange biegsame seidenglänzende weifse geruchlose Nadeln, die bei 140 bis 141° schmelzen, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, leicht in heifsem und in Aether lösen. Bei vorsichtigem Erhitzen sind sie unzersetzt sublimirbar; bei raschem Erhitzen zersetzen sie sich unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von schwefliger Säure. — Erwärmt man Bichlorsulfobenzid mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure auf beiläufig 140 bis 150°, so löst es sich auf. Die Lösung enthält Chlorbenzolschwefelsäure :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} + SH_2O_4 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Das Bichlorsulfobenzid verhält sich also in dieser Beziehung wie das Sulfobenzid, welches bekanntlich von Schwefelsäure zu Sulfobenzolsäure aufgelöst wird.

Das aus der Lösung durch Neutralisation mit kohlensaurem Blei u. s. w. dargestellte Bleisalz stimmte in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit sulfochlorbenzolsaurem Blei überein.

0,2880 Grm. bei 200° getrockneten Salzes gaben 0,1460 $SPbO_4$, entsprechend 34,7 pC. Pb.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClSO_2)_2\\\overset{\prime\prime}{Pb}\end{matrix}\right\}O_2$ verlangt 35,2 pC. Pb.

Eine concentrirte Auflösung von Kaliumhydrat in Alkohol wirkte auf Bichlorsulfobenzid nicht ein; nach mehrstündigem Erwärmen wurde aus der alkoholischen Lösung die Gesammtmenge des Bichlorsulfobenzids durch Wasser wieder unzersetzt abgeschieden.

In rauchender Salpetersäure löste sich bei gelindem Erwärmen das Bichlorsulfobenzid auf, wurde aber durch Zusatz von Wasser wieder unzersetzt abgeschieden; erst durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure wurde die Verbindung in ein Nitrosubstitutionsproduct übergeführt, welches durch Wasser aus der Lösung abgeschieden, aus heifsem Alkohol in feinen verfilzten Nadeln anschofs, die bei 178 bis 179° schmolzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufften. Bei der Reaction trat zugleich ein deutlicher Geruch nach Nitrobenzol auf.

Durch die Vergleichung der Eigenschaften des Bichlorsulfobenzids mit den Angaben Gericke's über dieselbe Verbindung ist nun auch der *positive* Beweis geliefert worden, dafs die letzteren auf einem Irrthume beruhen. Nach Gericke entsteht durch Einwirkung von Chlor aus Sulfobenzid die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$, 4 Cl, welche ich, wie in Früherem (a. a. O.) dargethan wurde, nicht erhalten konnte, und aus dieser bei der Destillation unter Austritt von Salzsäure Bichlorsulfobenzid; den Schmelzpunkt desselben fand er bei ungefähr 152° liegend; durch Kaliumhydrat wurde aus demselben Sulfobenzid regenerirt, was mit den oben beschriebenen Versuchen nicht im Einklange steht.

Verhalten des Bichlorsulfobenzids gegen Natriumamalgam. — Behandelt man Bichlorsulfobenzid in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so wird es nach und nach fast vollständig in Benzol und Sulfobenzolsäure zerlegt. Die Entstehung dieser beiden Producte läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} + 4H + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\}O + C_6H_6 + 2HCl.$$

Aufser diesen beiden, in vorwiegender Menge entstehenden Verbindungen bilden sich noch andere, auf welche wir unten näher eingehen werden.

Im Folgenden sollen die Einzelnheiten der Versuche beschrieben werden.

In eine auf dem Wasserbade erwärmte alkoholische Lösung von Bichlorsulfobenzid wurde Natriumamalgam eingetragen. Schon nach wenigen Minuten trat in der Flüssigkeit *Benzol* auf, welches schon durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden konnte. Es wurde nun die Chlorsulfobenzidlösung mehrere Tage mit einem grofsen Ueberschufs an Amalgam immer in gelinder Wärme in Berührung gelassen, die von dem Quecksilber und dem überschüssigen Amalgam getrennte stark alkalische Flüssigkeit, nachdem durch Erhitzen der Alkohol und das entstandene Benzol entfernt war, mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich ein schmieriges, halb krystallinisches Product (X, siehe unten) abschied, das Filtrat von diesem bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei Chlornatrium ungelöst blieb und ein organisches Natriumsalz in Lösung ging, welches nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist frei von Kochsalz war und in kleinen weifsen rhombischen Tafeln anschofs.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes gab folgende Resultate :

I. 0,2390 Grm. gaben 0,0954 SNa_2O_4.
II. 0,1895 „ „ 0,2414 $SBaO_4$.
III. 0,1895 „ „ 0,2765 CO_2 und 0,0530 H_2O.
IV. 0,160 „ „ 0,210 $SBaO_4$.

Welche Resultate zu der Formel des sulfobenzolsauren Natriums, $C_6H_5NaSO_3$, stimmen :

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	40,0	—	—	39,8	—
H_5	5	2,8	—	—	3,1	—
Na	23	12,8	12,9	—	—	—
S	32	17,8	—	17,4	—	18,0
O_3	48	26,6	—	—	—	—
	180	100,0.				

Aus diesem Salze wurde in folgender Weise das Baryumsalz dargestellt. Die concentrirte wässerige Lösung desselben wurde mit essigsaurem Blei gefällt, aus dem durch Abwaschen mit Wasser gereinigten Bleisalze durch Schwefelwasserstoff die freie Säure abgeschieden und diese mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Durch Umkrystallisiren gereinigt gab das in kleinen weifsen Krusten angeschossene, bei 120° getrocknete Salz bei seiner Analyse 31,5 pC. C und 2,6 pC. H. Die Formel des sulfobenzolsauren Salzes — $C_{12}H_{10}\overset{''}{Ba}S_2O_6$ — verlangt 31,9 pC. C und 2,2 pC. H.

Aufser dem sulfobenzolsauren Salze entsteht bei der Einwirkung des Natriumamalgams aus dem Chlorsulfobenzid noch eine andere Verbindung, deren Natriumsalz neben dem sulfobenzolsauren Natrium sich aus der alkoholischen Lösung abscheidet. Von dieser Verbindung konnte das sulfobenzolsaure Salz erst durch häufiges Umkrystallisiren befreit werden. Diese Verbindung ist auch wahrscheinlich die Ursache, dafs das sulfobenzolsaure Salz nicht von vorneherein in den schönen weifsen Täfelchen krystallisirt, in welchen es sonst aufzutreten pflegt *). Die Zusammensetzung derselben bin ich nicht im Stande anzugeben; aus den letzten Mutterlaugen des Natriumsalzes scheidet sie sich bei Zusatz von Salzsäure als ein dickliches, gelbliches, eigenthümlich süfslich riechendes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel ab, welches mit Zink und Schwefelsäure in Berührung gebracht augenblicklich in Phenylsulfhydrat — kenntlich an seinem characteristischen Geruche und seiner empfindlichen gelben Bleireaction — übergeführt wird.

*) Wie verhältnifsmäfsig kleine Mengen fremder Beimengungen die Krystallform des sulfobenzolsauren Kaliums verändern können, habe ich noch kürzlich (vgl. diese Annalen CXLIII, 228) zu beobachten Gelegenheit gehabt. Auch die Krystallform der benzoësauren Salze wird bekanntlich durch Spuren fremder Körper wesentlich modificirt.

Nicht ganz reines, mit dieser zweiten Verbindung verunreinigtes Natriumsalz gab bei seiner Analyse z. B.:

38,8 pC. C,	3,1 pC. H,	13,3 pC. Na.
37,6 „ C,	3,6 „ H,	14,0 „ Na.

Es mufs ferner hervorgehoben werden, dafs das Chlorsulfobenzid bei seiner Zersetzung durch Natriumamalgam nicht von vorneherein sulfobenzolsaures Salz liefert, sondern dafs zunächst sulfochlorbenzolsaures Salz entsteht, und dafs aus diesem unter der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs erst das chlorfreie Salz sich bildet.

Als bei einem Versuche die Einwirkung des Natriumamalgams zu früh unterbrochen wurde, schied sich aus der alkoholischen Lösung des organischen Natriumsalzes zunächst ein viel schwerer lösliches Salz in schönen atlasglänzenden Blättchen ab, deren Zusammensetzung mit der des sulfochlorbenzolsauren Natriums stimmte.

Das bei 160° getrocknete Salz, wobei es 7,6 pC. Krystallwasser verlor, gab bei seiner Analyse folgende Resultate :

I.	0,1955 Grm.	gaben	0,0660 SNa_2O_4.
II.	0,100 „	„	0,0335 SNa_2O_4.
III.	0,2775 „	„	0,172 AgCl.
IV.	0,2050 „	„	0,2605 CO_2 und 0,0460 H_2O.

Diese Zahlen stimmen fast genau mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Na\end{matrix}\right\}O$ überein.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	33,6	—	—	—	34,7
H_4	4	1,9	—	—	—	2,5
Cl	35,5	16,6	—	—	15,3	—
S	32	14,9	—	—	—	—
O_3	48	22,3	—	—	—	—
Na	23	10,7	10,9	10,8	—	—
	214,5	100,0.				

Die kleinen Abweichungen erklären sich dadurch, dafs das Salz durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs, wie aus seinem um 1,3 pC. zu niedrig gefundenen Chlorgehalte hervorgeht, schon theilweise in ein chlorärmeres Product übergeführt war, wodurch selbstverständlich der C-, H- und Na-Gehalt erhöht werden mufste.

Der zu 7,6 pC. gefundene Wassergehalt entspricht 1 Mol. H_2O (verlangt 7,7 pC.). Auch Glutz *) fand neuerdings das sulfochlorbenzolsaure Natrium nach der Formel $C_6H_4ClNaSO_3 + H_2O$ zusammengesetzt.

Ein anderes, bei einer dritten Bereitung erhaltenes, noch Cl-ärmeres Salz enthielt im Mittel 37,4 pC. C, 3,3 pC. H, 7,9 pC. Cl.

Dafs sulfochlorbenzolsaures Natrium durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung in sulfobenzolsaures Salz übergeführt wird, davon habe ich mich durch einen directen Versuch überzeugt.

Sulfochlorbenzolsaures Salz wurde in möglichst concentrirter Lösung mit einem Ueberschusse von Amalgam einige Tage in gelinder Wärme in Berührung gelassen, die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt und das sulfobenzolsaure Natrium von dem Chlornatrium durch absoluten Alkohol getrennt.

0,2066 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes, schöne weifse Täfelchen, in welchen beim Glühen mit Kalk kein Chlor nachgewiesen werden konnte, gaben 0,0805 SNa_2O_4 = 12,1 pC. Na. Sulfobenzolsaures Natrium $C_6H_5NaSO_3$ enthält 12,8 pC. Na.

Inzwischen ist derselbe Versuch mit demselben Resultate von Glutz **) ausgeführt worden.

Das Zerfallen des Chlorsulfobenzids in Benzol und Sulfochlorbenzolsäure veranschaulicht folgende Gleichung :

---

*) Diese Annalen CXLIII, 181.

**) Daselbst CXLIII, 181.

3*

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} + 2H + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\end{matrix}\right\}O + C_6H_6 + HCl.$$

Ob bei der Zersetzung das Benzol Anfangs auch als Chlorbenzol auftritt und dieses erst durch den nascirenden Wasserstoff in Benzol übergeführt wird, wage ich mit Bestimmtheit nicht zu entscheiden; es scheint mir jedoch diese Annahme aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil es, wie Glutz angegeben hat und wie ich ebenfalls durch einen Versuch gefunden habe, nicht gelingt, aus Chlorbenzol durch Behandlung desselben mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Benzol zu regeneriren.

Es erübrigt nun noch, der S. 32 erwähnten harzigen Masse — X — zu gedenken, welche sich bei der Neutralisation der aus dem Bichlorsulfobenzid erhaltenen alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure abschied; sie wurde zunächst zwischen Papier geprefst, um das anhängende Harz möglichst zu entfernen, dann in kaltem Aether gelöst, wobei der Rest desselben ungelöst zurückblieb, und das beim Verdunsten der ätherischen Lösung Bleibende schliefslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol vollends gereinigt. So wurden in Aether und Alkohol, nicht in Wasser lösliche weifse, blumenkohlartige, wachsweiche Gebilde erhalten, die einen eigenthümlichen schwachen Geruch besafsen und zwischen 84 und 85° schmolzen. Die Reinigung derselben war mit solchem Substanzverlust verknüpft gewesen, dafs die vorhandene Menge nur zu einer Analyse ausreichte. Aus dem Ergebnisse derselben — es wurden gefunden C = 61,4 pC., H = 5,5 pC., S = 8,7 pC., Cl = 6,1 pC. — läfst sich eine einfache Formel nicht berechnen.

Natriumamalgam wirkt auf im wasserfreien Benzol (Siedepunkt 110 bis 140°) gelöstes Bichlorsulfobenzid nach tagelangem Sieden ebenfalls unter Bildung von Chlornatrium ein.

Die bei der Reaction entstehenden braunen harzigen Producte waren zur Untersuchung wenig geeignet.

Es mag noch erwähnt werden, dafs Sulfobenzid weder durch ein Gemisch von Zink und Schwefelsäure, noch durch eine Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium verändert wird. Uebermangansaures Kalium zu einer durch Schwefelsäure schwach angesäuerten Mischung von Sulfobenzid und Wasser gefügt, scheint jedoch auf dasselbe einzuwirken, indem sich Mangansuperoxyd ausscheidet.

Deville*) erhielt bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Toluol aufser Toluolschwefelsäure einen krystallinischen Körper, welchen er für die dem Sulfobenzid entsprechende Toluolverbindung $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_7H_7\end{matrix}\right\}$ hielt. Mir ist es nicht gelungen, diese Verbindung durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf reines Toluol darzustellen. Das von Deville benutzte Toluol war durch trockene Destillation aus Tolubalsam gewonnen und wohl noch durch Benzol verunreinigt gewesen.

Greifswald, im August 1867.

---

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 339.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Vierter Theil.

Der künstliche Methylalkohol;

von *Eduard Linnemann.*

Dieser Theil der Untersuchung über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern hatte den Zweck, die Eigenschaften des aus Blausäure darstellbaren Methylalkohols kennen zu lernen.

Was die Umwandlung der Blausäure in Methylamin betrifft, so wurde zunächst die Ausbeute, welche nach Angaben von Mendius *) sehr gering ist und kaum 10 pC. der verarbeiteten Blausäure betragen soll, durch verschiedene Abänderungen im Verfahren zu erhöhen gesucht. Es erschien zweckmäfsig, die Blausäure concentrirter, die Schwefelsäure aber verdünnter zur Anwendung zu bringen, wodurch die Wasserstoffentwickelung verlangsamt wird. Bei Gebrauch des einfachen, von Mendius angegebenen Apparates mufste bei einer Mischung von 97 Grm. wasserfreier Blausäure, 700 Grm. Wasser und 25 Grm. Schwefelsäure Anfangs etwas Kupfervitriollösung zugegeben werden, um die Wirkung der Säure auf das Zink einzuleiten. Der Rest der erforderlichen Säure, im Ganzen 880 Grm., wurde in Zwischenräumen zu je 25 Grm. hinzugefügt, wobei dazwischen einmal die unzersetzte Blausäure von der zinkhaltigen Flüssigkeit abdestillirt wurde. Schliefslich waren 78 Grm. Blausäure verschwunden und dafür 13,5 Grm. Methylamin erhalten worden, also 17 pC.

*) Diese Annalen CXXI, 140.

der verschwundenen Blausäure oder 15 pC. der berechneten Menge Methylamin. Aus diesem Versuche ergiebt sich ein Vortheil bei Anwendung concentrirterer Blausäure. Immerhin aber entweicht noch viel Blausäure mit dem Gasstrome und die Ausbeute an Methylamin wird leider nicht vermehrt, wenn man diesen Blausäure führenden Gasstrom durch Röhren streichen läfst, in welchen sich frischer Wasserstoff entwickelt, welche Vorkehrung sich bei Umwandlung des Propionitrils als sehr zweckmäfsig erwiesen hat. Auch ein Versuch, die Methode von Mendius mit der von Debus *) zu vereinigen, wobei indessen der blausäurehaltige Gasstrom statt über Platinmohr über Platinschwamm geleitet wurde, scheiterte. Zwar bewirkt Platinschwamm bei etwa 300° C. die Vereinigung von Blausäure und Wasserstoff leicht und ohne dafs sich dabei eine Platinverbindung bildet, aber bei der hohen Temperatur wird der Platinschwamm so dicht, dafs seine Contactwirkung bald ganz aufhört. Ohne irgend einen Erfolg wurde statt Platinschwamm Holzkohle versucht.

Schliefslich habe ich bei weiterer Darstellung von Methylamin aus Blausäure folgenden Apparat in Anwendung gebracht.

Eine hinreichend grofse Flasche, welche seitwärts am Boden und oben eine Mundöffnung hat, wird fast ganz mit granulirtem Zink angefüllt und die untere Flaschenöffnung mit einem Heber verbunden, welcher bis auf den Boden einer anderen, etwas höher stehenden Flasche reicht. Diese letztere Flasche wird jedesmal mit 100 Grm. wasserfreier Blausäure, 5000 Grm. Wasser und 1000 Grm. Schwefelsäure beschickt. Läfst man nun diese Flüssigkeit durch den Heber in die zweite Flasche mit Zink treten und regelt den Zuflufs durch einen Hahn am Heber ein für allemal so, dafs sich die

---

*) Diese Annalen CXXVIII, 200.

mit Zink gefüllte Flasche vom Boden aus nur ganz allmälig mit Flüssigkeit anfüllt, dafs die Gasentwickelung eine langsame bleibt und die Temperaturerhöhung in der Gasentwickelungsflasche nicht über 30° C. steigt, so erhält man eine gute Ausbeute an Methylamin.

Die Trennung des Methylamins vom gebildeten Zinkvitriol gelingt am Besten in der von Mendius angegebenen Art, nämlich durch Krystallisation und Fällen der ganz concentrirten Mutterlaugen mit Soda. Vergifst man dabei nicht, die einzelnen Krystallisationen des Vitriols gut mit einer kleinen Menge gesättigter Zinkvitriollösung auszuwaschen, so ist der Zinkvitriol vollkommen frei von flüchtiger Base.

Ich erhielt schliefslich aus 500 Grm. wasserfreier Blausäure 95 Grm. trockenes salzsaures Methylamin.

Dieses Salz wurde mit 240 Grm. salpetrigsaurem Silber zersetzt und die erhaltene, noch etwas chlorhaltige Lösung von salpetrigsaurem Methylamin in der früher beschriebenen Weise zersetzt. Dabei blieb kaum 1 pC. Methylamin unzersetzt und es trat aufser Methylalkohol kein anderes Zersetzungsproduct in nennenswerther Menge auf.

Aus der wässerigen Lösung wurde der Alkohol unter Anwendung von Pottasche abgeschieden, durch Destillation mit einer kleinen Menge Schwefelsäure von etwas einer flüchtigen Base befreit, und schliefslich durch Destillation über entwässertes kohlensaures Kali wasserfrei, als eine vollständig zwischen 66 und 68° C. übergehende Flüssigkeit erhalten, deren Menge 23 Grm. betrug.

Nach dreimaliger fractionirter Destillation wurde der Alkohol ganz rein erhalten.

Er stellt eine vollkommen farblose, leicht bewegliche, nur sehr schwach alkoholartig riechende Flüssigkeit dar, deren Geruch kaum an den Geruch des gereinigten Holzgeistes erinnert. Der Alkohol ist nach allen Verhältnissen

in Wasser löslich; entwässerten Kupfervitriol bläute er nicht mehr.

In Glasgefäfsen aus dem Wasserbade der Destillation unterworfen siedet der Alkohol von Platin oder gepulvertem kohlensaurem Kali ohne Stofsen bei 0,734 Meter Quecksilberdruck bei 66 bis 66,5° C. Aus den weiteren bei dieser Destillation vorgenommenen Beobachtungen berechnet sich der corrigirte Siedepunkt für den Normaldruck von 0,760 Meter Quecksilber auf 67,1° C. Das spec. Gewicht des Alkohols wurde bei + 21° C. zu 0,8574 gefunden.

Bei der Analyse ergab sich der Alkohol als vollkommen rein:

0,2510 Grm. gaben 0,3445 CO_2 und 0,2864 HO.

	Berechnet		Gefunden
Є	12	37,5	37,43
H_4	4	12,5	12,67
Ө	16	50,0	—
	32.		

Das Jodür dieses Alkohols, eine farblose Flüssigkeit, welche bei + 25° C. ein spec. Gewicht von 2,269 besitzt, siedet nach dem Entwässern mit wasserfreier Phosphorsäure unter einem Drucke von 0,738 Meter bei 42,5° C.

Der hier beschriebene, aus Blausäure dargestellte Methylalkohol ist demnach identisch mit dem Holzgeistmethylalkohol. Der Siedepunkt stimmt überein mit den an aus Holzgeist gewonnenem Methylalkohol gemachten Beobachtungen von Dumas und Peligot *) und der Siedepunktsbestimmung von H. Kopp **), womit denn nunmehr auch die Angabe von Kane ***), der Methylalkohol siede bei 60° C., berichtigt erscheint. Der Siedepunkt des aus Blausäure erhaltenen Jo-

*) Diese Annalen XV, 5.
**) Daselbst LV, 195.
***) Daselbst XIX, 165.

dürs stimmt gleichfalls mit den Beobachtungen für Jodmethyl aus Holzgeist überein; das spec. Gewicht des Jodürs, sowie das spec. Gewicht des aus Blausäure erhaltenen Methylalkohols indessen wurde etwas höher gefunden, als bei früheren Beobachtungen an Holzgeist.

Lemberg, den 20. Juli 1867.

Fünfter Theil.

Umwandlung des Methylalkohols in Aethylalkohol;

von *A. Siersch.*

Die zur Darstellung von Aethylamin erforderliche Menge Cyanmethyl war durch trockene Destillation von methylschwefelsaurem Kali und Cyankalium gewonnen worden. Die Darstellung von Cyanmethyl auf diesem Wege bietet keine Schwierigkeit. Es wurden aus $5^1/_2$ Kil. gereinigtem Holzgeist 4 Kil. methylschwefelsaures Kali erhalten und aus diesem 700 Grm. reines Cyanmethyl. Das Cyanmethyl war durch Behandeln mit Salpetersäure und Chlorcalcium gereinigt worden. Es wurde ein grofser Ueberschufs an Chlorcalcium in Anwendung gebracht und das Cyanmethyl über dasselbe destillirt, um etwa vorhandenen Methylalkohol zurückzuhalten. Das so gereinigte Cyanmethyl ging bei 77 bis 78° C. über und dürfte als rein angesehen werden.

Die Umwandlung von Cyanmethyl in Aethylamin geht aufserordentlich langsam vor sich, und es läfst sich stets viel unzersetztes Cyanmethyl nach der Behandlung mit Säure und Zink wieder abscheiden. Am Besten empfiehlt sich die Anwendung von Salzsäure und der Apparat, wie er zur Umwandlung von Blausäure in Methylamin dient, dem man zur Zurückhaltung von mitgerissenem Cyanmethyl einige Flaschen

mit Wasser anhängt. Man erhält beispielsweise aus 300 Grm. Cyanmethyl, 430 Grm. rauchender Salzsäure und 6 Liter Wasser 34 Grm. Aethylamin neben 100 Grm. unzersetztem Cyanmethyl, also etwa 17 pC. des verschwundenen Nitrils als Base. Die Trennung des salzsauren Aethylamins von dem Chlorzink geschah so wie früher die Trennung von Propylamin und Chlorzink. Das salzsaure Aethylamin wurde schliefslich zur Trockne gebracht, um jede Spur Weingeist (vom Auswaschen des Kochsalzes) zu entfernen *).

Im Ganzen wurden 53 Grm. Aethylamin erhalten, welches auf mehrfach beschriebenem Wege umgewandelt 22 Grm. Alkohol lieferte. Das Auftreten einer stickstoffhaltigen Substanz, wie solche bei Umwandlung von aus Gährungsalkohol erhaltenem Aethylamin beobachtet wurde, konnte nicht bemerkt werden.

Der so gewonnene Alkohol zeigte einige bemerkenswerthe Unterschiede vom gewöhnlichen Alkohol. Er ging zunächst zwischen 71 und 95° C. über, indem wenige Tropfen einer deutlich nach Fuselöl riechenden Flüssigkeit zurückblieben. Nach mehrmaliger Destillation über entwässertes kohlensaures Kali ging der Alkohol, der nun wasserfreies Kupfervitriol nicht mehr bläute, zwischen 70,5 und 76° C. über. Nunmehr zeigte der Alkohol den deutlichen Geruch des Isopropylalkohols, löste sich unter Erwärmen in Wasser und nach allen Verhältnissen ohne Trübung, ging mit Wasser gemischt bei

---

*) Ein anderer Theil des Cyanmethyls war versuchsweise mit Schwefelsäure umgewandelt worden. Zur Abscheidung des Zinkvitriols waren die Lösungen wiederholt zur Krystallisation eingedampft worden, die Mutterlaugen mit Soda gefällt und aus dem Filtrate die flüchtige Base mit Natron abgeschieden worden. Die Base wurde direct in Wasser aufgefangen und mit Salzsäure neutralisirt. Dieser Theil des salzsauren Aethylamins kam also vor seiner Umwandlung in Alkohol nicht zur Trockne.

höherer Temperatur über (74 bis 80° C.), und lieferte bei der Oxydation eine Säure, die Silberlösungen beim Kochen reducirte. Bei fractionirter Destillation liefs sich der Alkohol zerlegen. Die Hauptmenge ging bei 71 bis 73° C. über, etwa die Hälfte des Ganzen, der geringste Theil bei 70,5 bis 71° C., der Rest zwischen 73 und 76° C.

Die Hauptmenge, Fraction 71 bis 73° C., deren spec. Gewicht bei + 19° C. zu 0,798 gefunden wurde, ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

I. 0,2215 Grm. gaben 0,4005 CO_2 und 0,261 HO.

II. 0,1970 „ „ 0,3565 CO_2 „ 0,2330 HO.

	Berechnet für		Gefunden I.	Gefunden II.
C_2	24	52,18	49,24	49,3
H_6	6	13,04	13,00	13,1
O	16	34,78	—	—
	46	100,00.		

Der Alkohol besitzt demnach nicht die Zusammensetzung des Aethylalkohols. Aus einer näheren Untersuchung seines Jodürs und seiner Oxydationsproducte hat sich ergeben, dafs die vorliegende Substanz ein Gemenge von Methylalkohol und Aethylalkohol ist. Die Analyse der Fraction 71 bis 73° C. zeigt ziemlich genau 4 Theile Aethyl- und 1 Theil Methylalkohol an. Die nachfolgenden Versuche haben die Natur der erhaltenen alkoholigen Flüssigkeit festgestellt.

Erstens wurde die Fraction 70,5 bis 71° C. mit Chromsäure oxydirt. Die erhaltene flüchtige Säure hatte alle Merkmale der Ameisensäure; ihr Barytsalz besafs genau die Form des ameisensauren Baryts und ergab bei der Analyse 57,71 pC. Baryum, während ameisensaurer Baryt 60,6 pC. Baryum enthält.

Zweitens wurde die Fraction 73 bis 76° C. mit Chromsäure oxydirt. Hier trat deutlich der Geruch nach Aldehyd auf und die erhaltene flüchtige Säure besafs im concentrirten

Zustande den Geruch der Essigsäure. Das Bleisalz dieser Säure ergab 12,31 pC. Kohlenstoff und 2,12 pC. Wasserstoff, während essigsaures Blei 12,7 pC. Kohlenstoff und 2,3 pC. Wasserstoff enthält.

Drittens wurde der zwischen 71 und 73° C. siedende Theil des Alkohols in Jodür umgewandelt, welches Anfangs zwischen 50 und 60° C. überging, sich aber bei wiederholter Destillation in einen bei 45 bis 50° C. siedenden, in einen bei 50 bis 70° C. siedenden und in einen bei 70 bis 71° C. siedenden Theil zerlegen liefs.

Der bei 45 bis 50° C. siedende Theil besafs ziemlich genau die Zusammensetzung des Jodmethyls, und der nur wenig betragende, bei 70 bis 71° C. siedende Theil die Zusammensetzung des Jodäthyls, wie aus nachfolgenden Analysen hervorgeht.

a) Fraction 45 bis 50° C. :

I. 0,3395 Grm. gaben 0,5630 AgJ.

II. 0,507 „ „ 0,1785 CO_2 und 0,1035 HO.

	Berechnet	Gefunden
Є	8,5	8,38
H_3	2,1	2,27
J	89,4	89,60

b) Fraction 70 bis 71° C. :

Enthielt 81,5 pC. Jod.

Berechnet für $Є_2H_5J$ = 81,14 pC.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs aus Cyanmethyl in der beschriebenen Weise ein Gemenge von Methyl- und Aethylalkohol erhalten wurde.

Nachdem die Annahme, der neben Aethylalkohol beobachtete Methylalkohol rühre von dem ursprünglich zum Ausgangspunkte genommenen Holzgeiste her, nicht zulässig erscheint, da erstens das Cyanmethyl als frei von Methylalkohol gefunden wurde, zweitens aber die aus dem Cyanmethyl erhaltene salzsaure Base theils zur Trockne gebracht,

theils aber anhaltend in wässeriger Lösung gekocht worden und so ebenfalls als frei von Methylalkohol gedacht werden mufs, kann nur vermuthet werden, dafs bei Zersetzung des aus Cyanmethyl erhaltenen salpetrigsauren Salzes Methylalkohol regenerirt wird.

Um diese Frage aufzuhellen und die Eigenschaften des aus Methylalkohol gewonnenen Aethylalkohols noch näher kennen zu lernen, werden die hier mitgetheilten Versuche nochmals in gröfserem Mafsstabe mit aller erforderlichen Vorsicht wiederholt werden.

Lemberg, den 21. Juli 1867.

Ueber die nitrirten Derivate der Benzyläther;

von *E. Grimaux* *).

Man kennt zwei isomere Säuren von der Formel $C_7H_5(NO_2)O_2$, die Nitrobenzoësäure und die Nitrodracylsäure. Die erstere erhält man durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoësäure, die zweite durch die Oxydation des Nitrotoluens; beide entstehen übrigens auch zu gleicher Zeit bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf das Toluen.

Jeder derselben müssen nitrirte Aether, ein nitrirtes Aldehyd, ein nitrirter Alkohol entsprechen. Von allen diesen Körpern kennt man nur den Nitrobenzylwasserstoff Bertagnini's, und ich habe mich damit beschäftigt, diese, unter dem Gesichtspunkte der Isomerie der aromatischen Verbindungen interessanten Derivate darzustellen. Ich erfahre jetzt, dafs Beilstein die Untersuchung dieser Derivate unternom-

---

*) Compt. rend. LXV, 211.

men hat; auch will ich hier nur einige von mir beobachtete Thatsachen mittheilen, da das Recht, diese Untersuchungen fortzusetzen, dem ausgezeichneten Chemiker zusteht, welcher die Nitrodracylsäure genauer untersucht hat.

Man kann den Nitrobenzylalkohol durch eine analoge Reaction darstellen, wie die ist, mittelst deren Cannizzaro den Benzoylwasserstoff zu Benzylalkohol umgewandelt hat. Löst man den nitrirten Benzoylwasserstoff in alkoholischer Kalilösung, so erwärmt sich das Gemische und gesteht es nach einigen Augenblicken zu einer bald körnigen, bald gallertartigen Masse von nitrobenzoësaurem Kalium (Bertagnini). Durch Zusatz von Wasser löst man dieses nitrobenzoësaure Salz und scheidet ein dickes gefärbtes Oel ab, welches *der nitrirte Benzylalkohol* sein mufs, gemäfs der Gleichung:

$$2\,C_7H_5(NO_2)O + KHO = C_7H_4(NO_2)O_2K + C_7H_7(NO_2)O$$

Nitrobenzoylwasserstoff — nitrobenzoës. Kalium — Nitrobenzylalkohol.

Er ist ein zähes Oel, welches auch bei langem Stehen im leeren Raum keine Spur von Krystallisation zeigt. Er zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; unter einem Druck von 3 MM. Quecksilberhöhe geht er zwischen 178 und 180° über, wobei er eine Amberfarbe annimmt. Phosphorsuperchlorid wirkt auf ihn lebhaft ein, unter Bildung eines chlorhaltigen gelben, nicht unzersetzt flüchtigen Oeles. Die kleine Menge dieses Alkohols, welche ich bisher zu meiner Verfügung hatte, erlaubte mir nicht, ihn genügend zu reinigen, und er ergab bei der Analyse den Kohlenstoffgehalt zu hoch. Dieser Alkohol entspricht der Nitrobenzoësäure, wie diefs seine Bildungsweise anzeigt.

Behandelt man das Benzylchlorür $C_7H_7Cl = C_6H_5, CH_2Cl$ mit rauchender Salpetersäure, so erhält man ein nitrirtes Derivat, auf welches bereits Beilstein aufmerksam gemacht hat und welches, nach diesem Chemiker, bei der Oxydation

Nitrodracylsäure giebt. Um es von dem Chlorür zu unterscheiden, welches bei der Oxydation Nitrobenzoësäure gäbe, kann man es *Nitrodracäthylchlorür* nennen und die anderen Glieder der Reihe als *Nitrodracäthyl - Verbindungen* bezeichnen.

Das *Nitrodracäthylchlorür* erhält man, wenn man Benzylchlorür allmälig zu seinem 4- bis 5 fachen Gewichte rauchender Salpetersäure setzt; man thut gut, den Kolben, in welchem man operirt, abzukühlen, um eine allzu lebhafte Reaction zu vermeiden. Nach 1 bis 2 Stunden fällt man die saure Lösung mittelst Wasser; es scheidet sich ein gelbes dickes Oel aus, welches bis zum andern Tage zu einer butterartigen Masse gesteht. Bringt man sie auf ein Filter, so giebt sie eine gelbe dicke Flüssigkeit ab, während die feste Substanz auf dem Filter bleibt; man reinigt die letztere durch Auspressen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Das zugleich entstandene flüssige Product hält eine beträchtliche Menge des festen Productes in Lösung, welche bei Winterkälte sich daraus abscheidet.

Das Nitrodracäthylchlorür $C_6H_4(NO_2)CH_2, Cl$ *) krystallisirt in feinen weifsen Nadeln oder in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen; es ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 70° und kann bis zu 60° flüssig bleiben; berührt man es bei dieser Temperatur mit einem Thermometer, so erstarrt es plötzlich und das Thermometer steigt auf 69°. Geschmolzen besitzt es einen angenehmen aromatischen Geruch; bei dem Erkalten erstarrt es strahlig zu Nadeln. Es bringt auf der Haut, und namentlich auf der Schleimhaut, ein lebhaftes Gefühl wie von einer Verbrennung hervor.

---

*)

	gefunden	berechnet
C	49,03	48,98
H	3,63	3,50

Während einiger Stunden mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium erhitzt, giebt es Chlorkalium und die Flüssigkeit enthält *essigsaures Nitrodracäthyl* $C_6H_4(NO_2)$, $CH_2(C_2H_3O_2)$ *). Dieses ist etwas löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in alkoholhaltigem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es scheidet sich aus seinen Lösungen in glänzenden dünnen, weifsen oder gelblichen Blättern aus. Es schmilzt bei 85° und erstarrt grofsblätterig.

Als ich, in der Absicht einen mit dem vorhergehenden Körper isomeren darzustellen, essigsaures Benzyl mit rauchender Salpetersäure behandelte, erhielt ich ein dickes Oel, aus welchem sich ein weifser fester Körper abschied; die Untersuchung dieser Substanzen ist noch nicht ausgeführt.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

21) Einfachste Darstellungsmethode der Glycolamidsäuren aus Monochloressigsäure;

von *W. Heintz.*

Zur Bildung der Glycolamidsäure aus Monochloressigsäure verfährt man am Besten auf folgende Weise : Man theilt die Monochloressigsäure, welche zur Darstellung dienen soll, in drei annähernd gleiche Theile, bringt jeden dieser Theile in einen geräumigen Kolben, löst die Säure in beiden Kolben

*)

	gefunden		berechnet
C	54,87	54,83	55,38
H	5,10	4,48	4,61

in Wasser und übersättigt die Lösung in dem einen Kolben sehr stark, in dem anderen nur schwach mit Ammoniak. Die Flüssigkeit in ersterem Kolben wird in einem Sandbade anhaltend gekocht, und zwar so, dafs die Dämpfe durch einen umgekehrten Kühler, dann durch die Flüssigkeit in dem zweiten Kolben streichen müssen. Nach mehrstündigem Kochen bringt man an Stelle des ersten Kolbens den zweiten, an Stelle des zweiten den dritten und läfst wieder mehrere Stunden kochen. Jetzt wird der Inhalt des dritten Kolbens eben so gekocht, während der erste zum Auffangen des überdestillirenden Ammoniaks dient, und in dieser Weise fortgefahren, bis der Inhalt jedes Kolbens 10 bis 12 Stunden gekocht hat.

Um sich zu überzeugen, ob alle Monochloressigsäure wirklich zersetzt ist, werden Proben aus jedem der drei Kolben nach Fällung allen Chlors durch Silberlösung, Entfernung des überschüssigen Silbers durch Schwefelwasserstoff, anhaltendem Kochen der abfiltrirten, von Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit mit chlorfreiem Aetzkali und nach Uebersättigung mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Dieses Reagens darf, wenn alle Monochloressigsäure zersetzt war, höchstens eine Opalisirung bewirken. Jetzt wird der Inhalt der Kolben gemischt, durch Auskrystallisiren der Salmiak möglichst entfernt und die syrupartige Flüssigkeit allmälig mit concentrirter Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit wird sich, namentlich beim Schütteln, ein Niederschlag absetzen, der aus Triglycolamidsäure besteht.

Wenn der Niederschlag sich nicht mehr zu vermehren scheint, so setzt man zunächst zu einer Probe der davon getrennten Flüssigkeit noch etwas Salzsäure. Entsteht dadurch in der Probe ein neuer Niederschlag, so mufs zu der ganzen Menge der Lösung noch mehr Salzsäure hinzugefügt wer-

den, bis dadurch in einer Probe keine Fällung mehr hervorgebracht wird.

Ist dieser Punkt erreicht, so scheidet sich nach längerer Zeit die ganze gewinnbare Menge der Triglycolamidsäure aus, die abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt werden mufs.

Nicht nur die Waschwasser, sondern auch die Mutterlaugen von der Umkrystallisation der Triglycolamidsäuren müssen dem ersten Filtrat beigefügt werden, denn wenn die Menge der angewendeten Salzsäure nicht viel mehr beträgt, als zur Abscheidung der Triglycolamidsäure erforderlich, so wird die Diglycolamidsäure durch diesen Ueberschufs an Säure nur von dem Ammoniak befreit, nicht aber in die leicht lösliche salzsaure Diglycolamidsäure verwandelt. Es scheidet sich dann mit der Triglycolamidsäure auch etwas der zwar leichter als diese, aber doch immer noch ziemlich schwer löslichen Diglycolamidsäure aus, die durch Krystallisation nicht bequem von der Triglycolamidsäure vollständig getrennt werden kann.

Die gesammte Lösung wird darauf zur Abscheidung der Diglycolamidsäure mit Ammoniak schwach übersättigt und verdunstet, und nun so viel als möglich von dem neu gebildeten Salmiak durch Krystallisation getrennt. Endlich werden die Mutterlaugen, aus denen der Salmiak möglichst rein abgeschieden ist, mit überschüssigem frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd bis zur Trockne verdunstet. Sobald erneuter Zusatz von kohlensaurem Zinkoxyd und von kochendem Wasser keinen Ammoniakgeruch mehr hervorbringt, wird filtrirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in sehr viel Wasser vertheilt und in der Weise heifs durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wie ich diefs schon früher *) angegeben habe.

*) Diese Annalen CXXXVI, 215.

Die von dem diglycolamidsauren Zink abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Verdunsten auf ein kleines Volum gebracht. Es scheidet sich dabei noch eine nicht unbedeutende Menge von diglycolamidsaurem Zink ab, das, wie oben angegeben, in Diglycolamidsäure verwandelt werden kann. Die davon getrennte, Chlorzink und Glycocoll enthaltende Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, gekocht und das Zink in der heifsen Flüssigkeit durch Schwefelammonium gefällt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen. Durch das Erhitzen der Flüssigkeit vor der Fällung des Schwefelzinks durch Schwefelammonium wird der Uebelstand in Etwas verringert, dafs das Schwefelzink die Poren der Filtrums so verstopft, dafs die Waschflüssigkeit nur äufserst langsam hindurchfliefst. Noch mehr aber trägt dazu, diefs zu vermeiden, bei, wenn man dafür sorgt, dafs die den Niederschlag durchtränkende Flüssigkeit stets unzersetztes Schwefelammonium enthält.

Das nun neben Salmiak noch Glycocoll enthaltende Filtrat wird mit einer bedeutenden Menge feucht präparirter Bleiglätte (auf jedes Pfund angewendeter Monochloressigsäure etwa $1^1/_2$ Pfund Glätte) im Wasserbade unter häufigem Umrühren bis zur staubigen Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser übergossen und durchgerührt, und endlich nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem Niederschlage getrennt. Darauf wird die in dieser Flüssigkeit enthaltene Verbindung von Glycocoll mit Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat nach dem Verdunsten unter Zusatz von etwas Ammoniak und Alkohol zur Krystallisation gebracht. Die geringe Menge noch vorhandenen Salmiaks kann durch Umkrystallisation des ausgeschiedenen Glycocolls mittelst verdünnten Alkohols sehr leicht entfernt werden.

Will man auch die kleine Menge Glycolsäure gewinnen, welche sich in dem unlöslichen Bleisalz befinden mufs, so kocht man dieses mit so viel verdünnter Schwefelsäure, dafs die Lösung etwas freie Schwefelsäure enthält, fällt die Spur gelösten Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff aus, verdunstet die abfiltrirte Lösung und neutralisirt sie endlich mit Kalkhydrat. Durch Umkrystallisiren läfst sich der gebildete glycolsaure Kalk leicht reinigen.

Halle, den 26. Mai 1867.

---

22) Ueber phosphorsaures Zinkoxydnatron;

von *L. Scheffer*, stud. pharm.

Berzelius sagt in seiner Anwendung des Löthrohrs, 4. Aufl., S. 87, in Bezug auf das Verhalten des Zinkoxydes gegen Phosphorsalz : „Phosphorsalz löst Zinkoxyd leicht zu einem klaren Glase, das durch Flattern milchweifs wird, durch gröfseren Zusatz von Zinkoxyd bei der Abkühlung emailweifs.“ Welcher Körper sich hierbei bildet, scheint bis jetzt nicht durch Versuche festgestellt worden zu sein.

Da die Phosphorsäure leicht Doppelsalze bildet, so liegt die Annahme nahe, dafs das Zinkoxyd beim Schmelzen mit Phosphorsalz mit diesem ein Doppelsalz bildet. Von dieser Annahme ausgehend, habe ich den Versuch gemacht, dieses Doppelsalz darzustellen.

Phosphorsaures Ammoniaknatron (Phosphorsalz) und Zinkoxyd wurden in solchen Mengen zusammengeschmolzen, dafs sich ein Salz bilden konnte, welches auf 1 At. Phosphor 1 At. Natrium und 1 At. Zink (Zn = 65) enthält.

Das Gemisch schmolz unter Anfangs geringem Schäumen zuletzt zu einer klaren durchsichtigen farblosen Masse

zusammen, die beim Erkalten emailweifs wurde und sich an der Luft nicht veränderte. Das Schmelzproduct wurde gepulvert, geschlämmt und wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Schlämmwasser sowohl, als auch die Waschwasser liefen stets etwas milchig durch das Filter und hinterliefsen nach dem Eindampfen nur eine sehr geringe Menge Rückstand, der jedenfalls zum gröfsten Theil von der ungelöst durch das Filter gegangenen Salzmasse herrührte. Die getrocknete Masse stellt ein schneeweifses Pulver dar, das in Wasser und Essigsäure schwer löslich ist, sich mit Leichtigkeit aber in verdünnten Mineralsäuren löst. Beim Behandeln mit Wasser hat das Salz kein Wasser aufgenommen, da es weder bei 100° C., noch in der Glühhitze einen Gewichtsverlust erleidet.

Da sich das Natron aus der Salzmasse nicht auswaschen läfst, diese aber gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure enthielt, was dadurch nachgewiesen wurde, dafs eine Probe, die mit Wasser übergossen und dann mit so viel Salpetersäure versetzt wurde, dafs noch nicht vollständige Lösung der Probe eintrat, mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von gelbem phosphorsaurem Silber gab, so ist erwiesen, dafs Zinkoxyd in die Verbindung eingetreten ist. Ein Versuch, durch Kochen und Auswaschen mit heifsem Wasser das Natron zu entfernen, gelang ebenfalls nicht.

Bei der quantitativen Bestimmung ward das Zinkoxyd in der Art abgeschieden, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde. Das Schmelzproduct wurde mit Wasser behandelt und im Filtrate die Phosphorsäure bestimmt. Das Natron ward in einer besonderen Probe, nachdem zuvor mit Schwefelammonium und Magnesiamixtur das Zinkoxyd und die Phosphorsäure, die Magnesia aber durch Abdampfen mit Oxalsäure entfernt waren, als Chlornatrium bestimmt.

Es gaben drei Analysen folgende Resultate :

I.	1,045 Grm. Salz gaben	0,473 ZnO	= 45,26	pC.
	und	0,409 P^2O^5	= 39,13	"
II.	0,600 Grm. Salz gaben	0,271 ZnO	= 45,16	"
	und	0,235 P^2O^5	= 39,16	"
III.	0,728 Grm. Salz gaben	0,330 ZnO	= 45,19	"
	und	0,284 P^2O^5	= 39,01	"
	1,002 Grm. Salz gaben	0,167 Na^2O	= 16,66	"

Diefs giebt im Durchschnitt :

	Gefunden	Berechnet	
Zinkoxyd	45,20	44,26	2 ZnO
Phosphorsäure	39,10	38,80	1 P^2O^5
Natron	16,66	16,94	1 Na^2O
	100,96	100,00.	

Die Formel für dieses Salz ist hiernach :

$$\left.\begin{matrix} PO \\ Na, Zn \end{matrix}\right\} O^3.$$

Die Zinkoxydbestimmungen sind, wie ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt, stets etwas zu hoch ausgefallen.

Es hat diefs, wie zu dem Zwecke besonders angestellte Versuche dargethan haben, seinen Grund darin, dafs sich durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron nicht alle Phosphorsäure vom Zinkoxyd trennen läfst, so dafs Zinkoxyd noch mit einer kleinen Menge Phosphorsäure verbunden bleibt und dadurch das Gewicht erhöht wird. Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Lösung enthält allerdings auch noch geringe Mengen Zinkoxyd, allein ohne Zweifel bleibt mehr Phosphorsäure beim Zinkoxyd, als von letzterem in Lösung geht.

Halle, den 31. Juli 1867.

zusammen, die beim Erkalten emailweifs wurde und sich an der Luft nicht veränderte. Das Schmelzproduct wurde gepulvert, geschlämmt und wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Schlämmwasser sowohl, als auch die Waschwasser liefen stets etwas milchig durch das Filter und hinterliefsen nach dem Eindampfen nur eine sehr geringe Menge Rückstand, der jedenfalls zum gröfsten Theil von der ungelöst durch das Filter gegangenen Salzmasse herrührte. Die getrocknete Masse stellt ein schneeweifses Pulver dar, das in Wasser und Essigsäure schwer löslich ist, sich mit Leichtigkeit aber in verdünnten Mineralsäuren löst. Beim Behandeln mit Wasser hat das Salz kein Wasser aufgenommen, da es weder bei 100° C., noch in der Glühhitze einen Gewichtsverlust erleidet.

Da sich das Natron aus der Salzmasse nicht auswaschen läfst, diese aber gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure enthielt, was dadurch nachgewiesen wurde, dafs eine Probe, die mit Wasser übergossen und dann mit so viel Salpetersäure versetzt wurde, dafs noch nicht vollständige Lösung der Probe eintrat, mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von gelbem phosphorsaurem Silber gab, so ist erwiesen, dafs Zinkoxyd in die Verbindung eingetreten ist. Ein Versuch, durch Kochen und Auswaschen mit heifsem Wasser das Natron zu entfernen, gelang ebenfalls nicht.

Bei der quantitativen Bestimmung ward das Zinkoxyd in der Art abgeschieden, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde. Das Schmelzproduct wurde mit Wasser behandelt und im Filtrate die Phosphorsäure bestimmt. Das Natron ward in einer besonderen Probe, nachdem zuvor mit Schwefelammonium und Magnesiamixtur das Zinkoxyd und die Phosphorsäure, die Magnesia aber durch Abdampfen mit Oxalsäure entfernt waren, als Chlornatrium bestimmt.

Es gaben drei Analysen folgende Resultate :

I.	1,045 Grm. Salz gaben	0,473 ZnO	= 45,26	pC.
	und	0,409 P^2O^5	= 39,18	„
II.	0,600 Grm. Salz gaben	0,271 ZnO	= 45,16	„
	und	0,235 P^2O^5	= 39,16	„
III.	0,728 Grm. Salz gaben	0,330 ZnO	= 45,19	„
	und	0,284 P^2O^5	= 39,01	„
	1,002 Grm. Salz gaben	0,167 Na^2O	= 16,66	„

Diefs giebt im Durchschnitt :

	Gefunden	Berechnet	
Zinkoxyd	45,20	44,26	2 ZnO
Phosphorsäure	39,10	38,80	1 P^2O^5
Natron	16,66	16,94	1 Na^2O
	100,96	100,00.	

Die Formel für dieses Salz ist hiernach :

$$\left.\begin{matrix} PO \\ Na, Zn \end{matrix}\right\} O^3.$$

Die Zinkoxydbestimmungen sind, wie ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt, stets etwas zu hoch ausgefallen.

Es hat diefs, wie zu dem Zwecke besonders angestellte Versuche dargethan haben, seinen Grund darin, dafs sich durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron nicht alle Phosphorsäure vom Zinkoxyd trennen läfst, so dafs Zinkoxyd noch mit einer kleinen Menge Phosphorsäure verbunden bleibt und dadurch das Gewicht erhöht wird. Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Lösung enthält allerdings auch noch geringe Mengen Zinkoxyd, allein ohne Zweifel bleibt mehr Phosphorsäure beim Zinkoxyd, als von letzterem in Lösung geht.

Halle, den 31. Juli 1867.

zusammen, die beim Erkalten emailweifs wurde und sich an der Luft nicht veränderte. Das Schmelzproduct wurde gepulvert, geschlämmt und wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Schlämmwasser sowohl, als auch die Waschwasser liefen stets etwas milchig durch das Filter und hinterliefsen nach dem Eindampfen nur eine sehr geringe Menge Rückstand, der jedenfalls zum gröfsten Theil von der ungelöst durch das Filter gegangenen Salzmasse herrührte. Die getrocknete Masse stellt ein schneeweifses Pulver dar, das in Wasser und Essigsäure schwer löslich ist, sich mit Leichtigkeit aber in verdünnten Mineralsäuren löst. Beim Behandeln mit Wasser hat das Salz kein Wasser aufgenommen, da es weder bei 100° C., noch in der Glühhitze einen Gewichtsverlust erleidet.

Da sich das Natron aus der Salzmasse nicht auswaschen läfst, diese aber gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure enthielt, was dadurch nachgewiesen wurde, dafs eine Probe, die mit Wasser übergossen und dann mit so viel Salpetersäure versetzt wurde, dafs noch nicht vollständige Lösung der Probe eintrat, mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von gelbem phosphorsaurem Silber gab, so ist erwiesen, dafs Zinkoxyd in die Verbindung eingetreten ist. Ein Versuch, durch Kochen und Auswaschen mit heifsem Wasser das Natron zu entfernen, gelang ebenfalls nicht.

Bei der quantitativen Bestimmung ward das Zinkoxyd in der Art abgeschieden, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde. Das Schmelzproduct wurde mit Wasser behandelt und im Filtrate die Phosphorsäure bestimmt. Das Natron ward in einer besonderen Probe, nachdem zuvor mit Schwefelammonium und Magnesiamixtur das Zinkoxyd und die Phosphorsäure, die Magnesia aber durch Abdampfen mit Oxalsäure entfernt waren, als Chlornatrium bestimmt.

Es gaben drei Analysen folgende Resultate :

I. 1,045 Grm. Salz gaben 0,473 ZnO = 45,26 pC.
und 0,409 P^2O^5 = 39,18 „
II. 0,600 Grm. Salz gaben 0,271 ZnO = 45,16 „
und 0,235 P^2O^5 = 39,16 „
III. 0,728 Grm. Salz gaben 0,330 ZnO = 45,19 „
und 0,284 P^2O^5 = 39,01 „
1,002 Grm. Salz gaben 0,167 Na^2O = 16,66 „

Diefs giebt im Durchschnitt :

	Gefunden	Berechnet	
Zinkoxyd	45,20	44,26	2 ZnO
Phosphorsäure	39,10	38,80	1 P^2O^5
Natron	16,66	16,94	1 Na^2O
	100,96	100,00.	

Die Formel für dieses Salz ist hiernach :

$$\left.\begin{matrix}PO\\Na, Zn\end{matrix}\right\}O^3.$$

Die Zinkoxydbestimmungen sind, wie ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt, stets etwas zu hoch ausgefallen.

Es hat diefs, wie zu dem Zwecke besonders angestellte Versuche dargethan haben, seinen Grund darin, dafs sich durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron nicht alle Phosphorsäure vom Zinkoxyd trennen läfst, so dafs Zinkoxyd noch mit einer kleinen Menge Phosphorsäure verbunden bleibt und dadurch das Gewicht erhöht wird. Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Lösung enthält allerdings auch noch geringe Mengen Zinkoxyd, allein ohne Zweifel bleibt mehr Phosphorsäure beim Zinkoxyd, als von letzterem in Lösung geht.

Halle, den 31. Juli 1867.

zusammen, die beim Erkalten emailweifs wurde und sich an der Luft nicht veränderte. Das Schmelzproduct wurde gepulvert, geschlämmt und wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Schlämmwasser sowohl, als auch die Waschwasser liefen stets etwas milchig durch das Filter und hinterliefsen nach dem Eindampfen nur eine sehr geringe Menge Rückstand, der jedenfalls zum gröfsten Theil von der ungelöst durch das Filter gegangenen Salzmasse herrührte. Die getrocknete Masse stellt ein schneeweifses Pulver dar, das in Wasser und Essigsäure schwer löslich ist, sich mit Leichtigkeit aber in verdünnten Mineralsäuren löst. Beim Behandeln mit Wasser hat das Salz kein Wasser aufgenommen, da es weder bei 100° C., noch in der Glühhitze einen Gewichtsverlust erleidet.

Da sich das Natron aus der Salzmasse nicht auswaschen läfst, diese aber gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure enthielt, was dadurch nachgewiesen wurde, dafs eine Probe, die mit Wasser übergossen und dann mit so viel Salpetersäure versetzt wurde, dafs noch nicht vollständige Lösung der Probe eintrat, mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von gelbem phosphorsaurem Silber gab, so ist erwiesen, dafs Zinkoxyd in die Verbindung eingetreten ist. Ein Versuch, durch Kochen und Auswaschen mit heifsem Wasser das Natron zu entfernen, gelang ebenfalls nicht.

Bei der quantitativen Bestimmung ward das Zinkoxyd in der Art abgeschieden, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde. Das Schmelzproduct wurde mit Wasser behandelt und im Filtrate die Phosphorsäure bestimmt. Das Natron ward in einer besonderen Probe, nachdem zuvor mit Schwefelammonium und Magnesiamixtur das Zinkoxyd und die Phosphorsäure, die Magnesia aber durch Abdampfen mit Oxalsäure entfernt waren, als Chlornatrium bestimmt.

Es gaben drei Analysen folgende Resultate :

I. 1,045 Grm. Salz gaben 0,473 ZnΘ = 45,26 pC.
und 0,409 P^2O^5 = 39,18 "

II. 0,600 Grm. Salz gaben 0,271 ZnΘ = 45,16 "
und 0,235 $P^2Θ^5$ = 39,16 "

III. 0,728 Grm. Salz gaben 0,330 ZnΘ = 45,19 "
und 0,284 $P^2Θ^5$ = 39,01 "

1,002 Grm. Salz gaben 0,167 $Na^2Θ$ = 16,66 "

Diefs giebt im Durchschnitt :

	Gefunden	Berechnet	
Zinkoxyd	45,20	44,26	2 ZnΘ
Phosphorsäure	39,10	38,80	1 $P^2Θ^5$
Natron	16,66	16,94	1 $Na^2Θ$
	100,96	100,00.	

Die Formel für dieses Salz ist hiernach :

$$\left.\begin{matrix} PΘ \\ Na, Zn \end{matrix}\right\} Θ^3.$$

Die Zinkoxydbestimmungen sind, wie ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt, stets etwas zu hoch ausgefallen.

Es hat diefs, wie zu dem Zwecke besonders angestellte Versuche dargethan haben, seinen Grund darin, dafs sich durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron nicht alle Phosphorsäure vom Zinkoxyd trennen läfst, so dafs Zinkoxyd noch mit einer kleinen Menge Phosphorsäure verbunden bleibt und dadurch das Gewicht erhöht wird. Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Lösung enthält allerdings auch noch geringe Mengen Zinkoxyd, allein ohne Zweifel bleibt mehr Phosphorsäure beim Zinkoxyd, als von letzterem in Lösung geht.

Halle, den 31. Juli 1867.

zusammen, die beim Erkalten emailweifs wurde und sich an der Luft nicht veränderte. Das Schmelzproduct wurde gepulvert, geschlämmt und wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Schlämmwasser sowohl, als auch die Waschwasser liefen stets etwas milchig durch das Filter und hinterliefsen nach dem Eindampfen nur eine sehr geringe Menge Rückstand, der jedenfalls zum gröfsten Theil von der ungelöst durch das Filter gegangenen Salzmasse herrührte. Die getrocknete Masse stellt ein schneeweifses Pulver dar, das in Wasser und Essigsäure schwer löslich ist, sich mit Leichtigkeit aber in verdünnten Mineralsäuren löst. Beim Behandeln mit Wasser hat das Salz kein Wasser aufgenommen, da es weder bei 100° C., noch in der Glühhitze einen Gewichtsverlust erleidet.

Da sich das Natron aus der Salzmasse nicht auswaschen läfst, diese aber gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure enthielt, was dadurch nachgewiesen wurde, dafs eine Probe, die mit Wasser übergossen und dann mit so viel Salpetersäure versetzt wurde, dafs noch nicht vollständige Lösung der Probe eintrat, mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von gelbem phosphorsaurem Silber gab, so ist erwiesen, dafs Zinkoxyd in die Verbindung eingetreten ist. Ein Versuch, durch Kochen und Auswaschen mit heifsem Wasser das Natron zu entfernen, gelang ebenfalls nicht.

Bei der quantitativen Bestimmung ward das Zinkoxyd in der Art abgeschieden, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde. Das Schmelzproduct wurde mit Wasser behandelt und im Filtrate die Phosphorsäure bestimmt. Das Natron ward in einer besonderen Probe, nachdem zuvor mit Schwefelammonium und Magnesiamixtur das Zinkoxyd und die Phosphorsäure, die Magnesia aber durch Abdampfen mit Oxalsäure entfernt waren, als Chlornatrium bestimmt.

Es gaben drei Analysen folgende Resultate :

I.	1,045 Grm. Salz gaben	0,473 $\mathrm{Zn\Theta}$	= 45,26	pC.
	und	0,409 $\mathrm{P^2\Theta^5}$	= 39,18	„
II.	0,600 Grm. Salz gaben	0,271 $\mathrm{Zn\Theta}$	= 45,16	„
	und	0,235 $\mathrm{P^2\Theta^5}$	= 39,16	„
III.	0,728 Grm. Salz gaben	0,330 $\mathrm{Zn\Theta}$	= 45,19	„
	und	0,284 $\mathrm{P^2\Theta^5}$	= 39,01	„
	1,002 Grm. Salz gaben	0,167 $\mathrm{Na^2\Theta}$	= 16,66	„

Diefs giebt im Durchschnitt :

	Gefunden	Bereohnet	
Zinkoxyd	45,20	44,26	2 $\mathrm{Zn\Theta}$
Phosphorsäure	39,10	38,80	1 $\mathrm{P^2\Theta^5}$
Natron	16,66	16,94	1 $\mathrm{Na^2\Theta}$
	100,96	100,00.	

Die Formel für dieses Salz ist hiernach :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{P\Theta} \\ \mathrm{Na, Zn}\end{matrix}\right\}\Theta^3.$$

Die Zinkoxydbestimmungen sind, wie ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt, stets etwas zu hoch ausgefallen.

Es hat diefs, wie zu dem Zwecke besonders angestellte Versuche dargethan haben, seinen Grund darin, dafs sich durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron nicht alle Phosphorsäure vom Zinkoxyd trennen läfst, so dafs Zinkoxyd noch mit einer kleinen Menge Phosphorsäure verbunden bleibt und dadurch das Gewicht erhöht wird. Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Lösung enthält allerdings auch noch geringe Mengen Zinkoxyd, allein ohne Zweifel bleibt mehr Phosphorsäure beim Zinkoxyd, als von letzterem in Lösung geht.

Halle, den 31. Juli 1867.

23) Notiz über Phosphorsulfochlorid;

von *A. v. Flemming*, stud. pharm.

Durch Einwirkung von 3 Aeq. Schwefelchlorür auf 1 Aeq. Phosphor und Destillation des Productes erhält man nach Chevrier *) ein nicht ganz reines Phosphorsulfochlorid. Ich habe die Angabe Chevrier's vollkommen bestätigt gefunden. Es ist mir aber auch gelungen, mit Leichtigkeit aus dem erhaltenen Product das Phosphorsulfochlorid chemisch rein zu erhalten. Die dazu angewendete Methode stützt sich auf die schon von Wöhler **) beobachtete Thatsache, dafs das Phosphorsulfochlorid viel schwerer durch Wasser zersetzt wird, als das Phosphorchlorür.

Man schüttelt das unreine Phosphorsulfochlorid mit wenig Wasser, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff bildet, auch die Flüssigkeit durch sich abscheidenden Schwefel trübe wird. Die schwere, sich unter dem Wasser ansammelnde Flüssigkeit wird dann so viel als möglich vom Wasser getrennt und bei 110° C. der Destillation unterworfen. Das zuerst übergehende Destillat, welches noch Wasser enthält, wird entfernt. Das dann folgende farblose Destillat ist vollkommen reines Phosphorsulfochlorid, wie folgende Analyse beweist :

I. Das Chlor wurde bestimmt durch Glühen mit gebranntem Kalk, Auflösen der geglühten Masse in Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd.

0,239 Grm. der angew. Substanz gaben 0,6095 AgCl = 63,05 pC. Cl.

II. Die Schwefelbestimmung wurde durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Fällen mit Chlorbaryum unter Anwendung der bekannten Vorsichtsmafsregeln ausgeführt.

0,290 Grm. Substanz gaben 0,3995 $BaOSO^3$ = 18,97 pC. S.

*) Journ. de pharm. et de chim. [4] V, 117.

**) Diese Annalen XCIII, 274.

III. Zur Phosphorbestimmung wurde die Substanz mit rother rauchender Salpetersäure oxydirt und die ammoniakalische Lösung mit schwefelsaurer Magnesia gefällt.

0,451 Grm. Substanz gaben 0,2985 $2\,MgO + PO^5$ = 18,48 pC. P.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Chlor	63,05	62,83 = 3 Cl
Schwefel	18,97	18,88 = 1 S
Phosphor	18,48	18,29 = 1 P
	100,50	100,00.

Obgleich es nach dieser Methode leicht gelingt, ein chemisch-reines Phosphorsulfochlorid zu erhalten, so ist es doch ein Uebelstand, der ihr anhaftet, dafs mit dieser Operation ein beträchtlicher Verlust verbunden ist. Dieser wird natürlich um so geringer, je weniger Wasser man mit dem Rohproduct schüttelt.

Halle, den 2. August 1867.

---

24) Notiz über überbasisches phosphorsaures Zinkammonium und über die Trennung der Phosphorsäure vom Zinkoxyd;

von *H. Schweikert*, stud. pharm.

Durch Uebersättigen einer Mischung von schwefelsaurem Zink und Phosphorsäure mit Ammoniak wird, wie Rother *) gezeigt hat, ein Salz erhalten, welches mehr Ammonium enthält, als nothwendig ist, um phosphorsaures Zinkammonium von der Formel $\left.\begin{matrix}PO\\Zn(NH^4)\end{matrix}\right\}O^3$ zu bilden, und welches also als

*) Diese Annalen CXLIII, 363.

ein überbasisches phosphorsaures Zinkammonium zu betrachten ist.

Von Hrn. Prof. Heintz dazu aufgefordert, unternahm ich, das Salz neu darzustellen und nochmals der quantitativen Untersuchung zu unterwerfen, um den Nachweis zu liefern, dafs es von constanter Zusammensetzung ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchung waren folgende :

Zur Darstellung des Salzes wurden 64 Grm. schwefelsaures Zinkoxyd in so viel Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0,960 aufgelöst, dafs der Anfangs entstehende Niederschlag sich bis auf etwas Weniges, welches Eisenoxydhydrat war, wieder aufgelöst hatte. Das Filtrat erwies sich völlig frei von Eisen. Andererseits wurden 100 Grm. reiner Phosphorsäure vom spec. Gew. 1,130 mit Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. übersättigt, so dafs die Flüssigkeit stark danach roch, und diese dann zu der ammoniakalischen Zinklösung gemischt. Beim Vermischen der beiden filtrirten Flüssigkeiten entstand keine Trübung und erst nach Verlauf einiger Stunden setzte sich eine geringe Menge eines weifsen, feinpulverigen Niederschlags ab. Dieser, der zumeist aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia bestand, wurde abfiltrirt und das Filtrat mit einer gut schliefsenden Glasplatte bedeckt mehrere Tage stehen gelassen, während welcher Zeit sich eine grofse Menge eines weifsen, feinpulverigen Niederschlags abgesetzt hatte, welcher unter dem Mikroscop äufserst feine Schüppchen und Nädelchen ohne bestimmte Krystallform darstellte. Derselbe wurde abfiltrirt und nachdem die Flüssigkeit abgelaufen war, ohne auszuwaschen, durch wiederholtes kräftiges Pressen zwischen Fliefspapier von aller Feuchtigkeit möglichst befreit, sodann ohne Anwendung von Wärme an der Luft getrocknet und von dem sehr fest anhaftenden Fliefspapier durch Beuteln durch feine Gaze möglichst befreit. Bevor das erhaltene Pulver der Analyse unterworfen wurde,

ward es auf Fliefspapier flach ausgebreitet 2 bis 3 Tage lang nochmals an der Luft ohne Anwendung von Wärme getrocknet.

1. Durch Glühen über der Bunsen'schen Lampe ergaben sich aus drei Proben, von denen I. sofort nach dem Beuteln geglüht war, II. 1 bis 2 Tage und III. 4 bis 6 Wochen an der Luft gelegen hatte, folgende Zahlen :

	Angewandte Substanz	Verlust durch Glühen	Gefundene Procente	Mittel
I.	0,5283	0,1050	19,88	
II.	1,9395	0,3825	19,72	19,45
III.	0,7680	0,1440	18,75	

2. Das Ammoniak wurde durch Kochen mit Natronhydrat in Salzsäure übergetrieben und in Form von Platin bestimmt. Es wurden folgende Zahlen erhalten :

	Angewandte Substanz	Gefundenes Platin	Daraus berechnetes Ammoniumoxyd	Gefundene Procente	Mittel
I.	0,9656	0,6885	0,1814	18,79	18,66
II.	0,5962	0,4195	0,1105	18,53	

3. Zur Bestimmung des Zinkoxyds wurde die allgemein angewendete Scheidungsmethode der Phosphorsäure vom Zinkoxyd benutzt, nämlich die Schmelzung mit kohlensaurem Natron. Die geglühte, fein gepulverte Substanz wurde mit mehr als der vierfachen Menge wasserfreien kohlensauren Natrons gemischt, das Gemisch auf der Oberfläche mit einer Schicht trockenen kohlensauren Natrons bedeckt und im Platintiegel zuerst über der einfachen Bunsen'schen Gaslampe, sodann im Gebläse geschmolzen, bis die Masse ruhig und ohne Blasen zu werfen flofs. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, das ungelöste Zinkoxyd abfiltrirt, vollkommen ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen gewogen. Es wurden folgende Zahlen erhalten :

Angewandte geglühte Substanz	Daraus berechnete nicht geglühte Substanz	Gefundenes Zinkoxyd	Gefundene Procente
1,5070	1,8772	0,8005	42,64

In der vom Zinkoxyd abfiltrirten Flüssigkeit sollte die Phosphorsäure bestimmt werden. Als dieselbe mit Salzsäure neutralisirt wurde, zeigte sich ein weifser flockiger Niederschlag, welcher sich im Ueberschufs der Säure löste, beim Neutralisiren der Flüssigkeit mit Ammoniak wieder erschien und sich im Ueberschufs des Ammoniaks ebenfalls wieder löste. Es deutete diefs auf einen Gehalt an Zinkoxyd, und eine Prüfung mit Schwefelammonium bestätigte diese Vermuthung. Es wurde daher die gesammte Flüssigkeit mit Schwefelammonium versetzt und das erhaltene Schwefelzink durch Glühen an der Luft in Zinkoxyd übergeführt und gewogen. Es wurden noch erhalten :

0,0110 Grm. Zinkoxyd oder 0,59 pC.

Ferner erwies sich das erhaltene Zinkoxyd noch phosphorsäurehaltig. Dieselbe wurde quantitativ bestimmt und ergaben sich folgende Zahlen :

Gefundene pyrophosphors. Magnesia	Daraus berechnete Phosphorsäure	Gefundene Procente
0,0071	0,0045	0,24

Folglich ergab sich an Zinkoxyd nach Zuzählung des noch in Lösung gewesenen und nach Abzug der noch darin enthaltenen Phosphorsäure :

Angewandte Substanz	Gefundenes Zinkoxyd	Gefundene Procente
1,8772	0,8070	42,99

4. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde eine Probe in Salzsäure gelöst und aus der Lösung die Phosphorsäure in der gewöhnlichen Weise gefällt und bestimmt. Es resultirte Folgendes :

	Angewandte Substanz	Gefundene pyrophosphors. Magnesia	Daraus berechnete Phosphorsäure	Procente	Mittel
I.	0,6870	0,4046	0,2588	37,67	37,81
II.	0,5577	0,3306	0,2115	37,94	

5. Da das Salz nicht ausgewaschen, sondern nur abgeprefst worden war, so mufste natürlich noch etwas schwefelsaures Ammonium, aus der Mutterlauge stammend, darin enthalten sein. Dasselbe wurde aus der vorhandenen Schwefelsäure, welche als schwefelsaurer Baryt bestimmt wurde, berechnet. Es wurden bei der Bestimmung der Schwefelsäure folgende Zahlen erhalten :

Angewandte Substanz	Gefundener schwefelsaurer Baryt	Daraus berechnete Schwefelsäure	Procente
1,4913	0,0355	0,0122	0,82

Demnach beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Ammonium 1,35 pC.

Aus den analytischen Resultaten ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Substanz :

Schwefelsaures Ammonium . . .	1,35
Ammoniumoxyd	18,13
Zinkoxyd	42,99
Phosphorsäure	37,81
	100,28.

Die analysirte Verbindung ist wasserfrei, denn der gefundene Glühverlust betrug im Mittel 19,45 pC. An flüchtigen Substanzen (schwefelsaurem Ammonium und Ammoniumoxyd) wurden gefunden 19,48 pC.

Bringt man das noch in dem Salz enthaltene schwefelsaure Ammonium in Abrechnung, so berechnet sich die Zusammensetzung des reinen Salzes, wie folgt :

	Gefunden von Schweikert	Gefunden von Heintz	Berechnet	
Ammoniumoxyd	18,38	18,24	18,57	$4\,(NH^4)^2\Theta$
Zinkoxyd	43,58	43,28	43,39	$6\,ZnO$
Phosphorsäure	38,33	38,06	38,04	$3\,P^2\Theta^5$
	100,29	99,58	100,00.	

Es weichen die analytischen Resultate von den früher gefundenen Zahlen nur sehr unbedeutend ab und dürfte damit der Beweis geliefert sein, dafs diese Substanz als eine constante Verbindung anzusehen ist.

Der Umstand, dafs nach dem Schmelzen des phosphorsauren Zinkoxyds mit kohlensaurem Natron beim nachherigen Behandeln mit Wasser etwas Zinkoxyd in Lösung gegangen und etwas Phosphorsäure bei dem Zinkoxyd geblieben war, hat es veranlafst, dafs mehrfache Versuche in dem hiesigen Universitätslaboratorium angestellt worden sind, welche alle bestätigen, dafs eine vollkommene Scheidung der Phosphorsäure von dem Zinkoxyd durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron nicht zu erreichen ist. Immer geht etwas Zinkoxyd in Lösung, immer enthält das nicht gelöste Zinkoxyd etwas Phosphorsäure.

Um zu ermitteln, ob hier die Gegenwart der Phosphorsäure etwa die Löslichkeit des Zinkoxyds nach dem Schmelzen bedinge, habe ich folgenden Versuch gemacht : Reines kohlensaures Zinkoxyd wurde mit kohlensaurem Natron gemischt und zuerst über der einfachen Bunsen'schen Gaslampe geschmolzen, sodann eine Probe der Schmelze herausgenommen und der Rest längere Zeit im Gebläse erhitzt. Sowohl die filtrirte Lösung der blofs über der Lampe geschmolzenen Probe als die der im Gebläse erhitzten gab mit Schwefelammonium einen Niederschlag von Schwefelzink, und war also in beiden Fällen Zink gelöst. Die Trübung war bei der im Gebläse erhitzten Probe deutlich, aber nur unbedeutend stärker. Auch hier entstand beim Ansäuern der Lösung, wie es oben bei 3. angegeben ist, Anfangs eine Trübung. Dieselbe liefs sich nicht anders erklären, als durch die Annahme, dafs beim Schmelzen etwas Zinkoxydnatron gebildet wird, welches bei Zusatz von Salzsäure durch die sich entwickelnde Kohlensäure in kohlensaure Salze umgewandelt

wird, in Folge dessen kohlensaures Zinkoxyd niederfällt. Den Beweis für diese Annahme lieferte folgender Versuch.

In eine Probe der Lösung wurde ein Strom Kohlensäure geleitet. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit. Sie wurde aber bei fortdauerndem Einleiten wieder klar. Es war dann alles kohlensaure Natron in doppelt-kohlensaures übergeführt, wie eine Probe mit schwefelsaurer Magnesia ergab, und war jedenfalls das kohlensaure Zinkoxyd von der überschüssigen Kohlensäure gelöst, worin es ja nicht ganz unlöslich ist. Wurde nicht bis zum Verschwinden der Trübung mit Kohlensäure behandelt und der entstandene Niederschlag abfiltrirt, so war mit Schwefelammonium doch immer noch eine schwache Trübung bemerkbar. Wurde die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen kohlensauren Zinkoxyd zum Kochen erhitzt, so wurde sie wieder klar und an den Wandungen des Reagirglases setzten sich kleine glänzende Kryställchen von kohlensaurem Zinkoxyd ab. Eine filtrirte Probe der Flüssigkeit zeigte nun wieder auf Zusatz von Schwefelammonium eine merklichere Trübung.

Fällt man die Lösung einer kleinen Menge eines Zinksalzes durch einen starken Ueberschufs von kohlensaurem Natron, so ist selbst nach längerem Kochen in der filtrirten Flüssigkeit noch eine kleine Menge Zinkoxyd durch Schwefelammonium nachweisbar. Es ist also kohlensaures Zinkoxyd in einer reichlich kohlensaures Natron enthaltenden Flüssigkeit nicht ganz unlöslich. Wird die Lösung so weit gesättigt, dafs die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, und dann anhaltend gekocht, so wird alles Zink gefällt.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron eine genaue Scheidung des Zinkoxyds von Säuren nur erreicht werden kann, wenn man die Lösung der Schmelze mit Salzsäure versetzt, bis sie nur noch schwach alkalisch reagirt, und sie dann längere

Zeit anhaltend kocht. Dafs die Phosphorsäure überhaupt auf diese Weise nicht vollkommen von dem Zinkoxyd geschieden werden kann, ist schon oben angegeben.

Halle, den 5. August 1867.

Ueber die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Orcins;

von *V. de Luynes* und *A. Lionet* *).

Die unter der allgemeinen Benennung der *Phenole* bezeichneten Verbindungen besitzen Eigenschaften, welche zwischen denen der Alkohole und denen der Säuren in der Mitte stehen. Sie wirken nämlich auf die Chlorverbindungen von Säureradicalen so wie die eigentlichen Alkohole ein, unter Bildung von Verbindungen, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch das Säureradical unter Elimination einer gleich grofsen Anzahl von Chlorwasserstoffäquivalenten ersetzt sind. Andererseits vereinigen sie sich mit den Basen, und müssen sie somit als fähig betrachtet werden, auf die Alkohole einzuwirken, unter Bildung von Verbindungen, welche den Aethern analog sind.

Das Orcin giebt, wenn man es der Einwirkung überschüssig angewendeter Chlorüre der Säureradicale unterwirft, wie diefs der Eine von uns gezeigt hat **), zweisäurige Verbindungen, welche bei der Behandlung mit Basen sich unter Freiwerden der sie zusammensetzenden Bestandtheile

---

*) Compt. rend. LXV, 213.

**) Ann. chim. phys. [4] VI, 184 [vgl. dies. Ann. CXXXVI, 72; *d. R.*]

zersetzen. So spaltet sich das zweifach-essigsaure Orcin bei der Behandlung mit Kalk zu Orcin und Essigsäure, welche sich mit dem Kalk verbindet. Diese Verbindungen, in welchen das Orcin wie ein Alkohol functionirt, zeigen somit nach ihrer Bildungsweise, nach ihrer chemischen Zusammensetzung und nach der Art ihrer Zersetzung durch Basen eine der der Aether ähnliche Constitution.

Wir hatten uns bei dieser Arbeit vorgenommen, Verbindungen darzustellen, in welchen das Orcin den gewöhnlichen Alkoholen gegenüber die Rolle einer Säure spiele. Die von uns erhaltenen Verbindungen sind nach ihrer Constitution und nach ihrer Zahl von denen verschieden, deren Bildung sich nach den bezüglich der Natur der Phenole im Allgemeinen angenommenen Ansichten voraussehen liefse. Deshalb glauben wir, wenn auch unsere Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, doch die ersten Resultate mittheilen zu sollen.

Das von uns angewendete Verfahren besteht darin, bei angemessener Temperatur krystallisirtes Orcin auf ein Gemische gleicher Aequivalente Kali und des Jodwasserstoffsäure-Aethers des Alkohols, mit welchem man operiren will, einwirken zu lassen.

Ist das Orcin überschüssig, so erhält man eine Verbindung, welche man betrachten kann als sich ableitend von dem Orcin durch Substitution von 1 Aeq. des Alkoholradicals an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff des Orcins. Indem wir in solcher Weise mit Methyl-, Aethyl- und Amyljodür operirten, haben wir die folgenden Verbindungen erhalten :

Methylorcin	$C_{14}H_7(C_2H_3)O_4$
Aethylorcin	$C_{14}H_7(C_4H_5)O_4$
Amylorcin	$C_{14}H_7(C_{10}H_{11})O_4$

Die beiden ersten Körper sind flüssig und syrupartig; der dritte Körper krystallisirt in wohl ausgebildeten Nadeln, welche langsam in der Flüssigkeit entstehen.

Operirt man mit einem aus 1 Aeq. Orcin und 2 Aeq. Jodür des Alkoholradicals und Kali bestehenden Gemische, so erhält man Verbindungen, welche sich von dem Orcin durch Substitution von 2 Aeq. Alkoholradical an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff im Orcin ableiten; so die folgenden :

Diäthylorcin $C_{14}H_6(C_4H_5)_2O_4$
Diamylorcin $C_{14}H_6(C_{10}H_{11})_2O_4$

Beide Körper haben Syrupconsistenz; das Diäthylorcin destillirt zwischen 240 und 250° ohne Abänderung der Zusammensetzung.

Ist endlich das Gemische aus Jodür und Kali in grofsem Ueberschusse im Verhältnifs zu dem Orcin, so entstehen Verbindungen, welche man als Orcin betrachten kann, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Alkoholradical ersetzt sind; wir haben die folgenden dargestellt :

Trimethylorcin $C_{14}H_5(C_2H_3)_3O_4$
Triäthylorcin $C_{14}H_5(C_4H_5)_3O_4$
Triamylorcin $C_{14}H_5(C_{10}H_{11})_3O_4$

Das Trimethylorcin ist flüssig und destillirt ohne Veränderung bei etwa 250° unter gewöhnlichem Druck; das Triäthylorcin siedet bei etwa 265°. — In welchem Ueberschufs das Jodür auch angewendet werden möge, hat sich uns doch nie eine noch weiter gehende Substitution ergeben. — Alle im Vorhergehenden aufgeführten Verbindungen sind analysirt worden.

Man sieht, dafs, wenn man auch die beiden ersten Reihen von Verbindungen nach ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise den Aethern zur Seite stellen kann, es doch unmöglich ist, auch die Verbindungen der dritten Reihe als in diese Klasse gehörig zu betrachten. Wir fügen noch hinzu, dafs es uns bis jetzt nicht gelungen ist, aus irgend einer dieser Verbindungen die Körper, aus welchen sie entstanden, — das Orcin und den betreffenden Alkohol — wieder zu erhalten.

Wir schlagen somit vor, sie bis auf Weiteres als Producte der Substitution von Alkoholradicalen an die Stelle von Wasserstoff im Orcin zu betrachten.

Wir wollen zum Schlusse noch eine Reaction kennen lehren, welche unter dem Gesichtspunkte der Constitution des Orcins Interesse hat. Läfst man zweifach-essigsaures Orcin auf die Natriumverbindung eines Alkohols einwirken, so erhält man den dem Alkohol entsprechenden Essigsäure-Aether und einen in Wasser löslichen Körper, welcher nicht Orcin zu sein scheint. Es bildet sich kein Product der Substitution des Radicals des angewendeten Alkohols.

Diese Versuche sind in dem Untersuchungs-Laboratorium der Faculté des sciences zu Paris ausgeführt worden.

Ueber die Verbindungen des Aethylens und seiner Homologen mit dem Platinchlorür;

von *Karl Birnbaum.*

Die von Zeise *) aus seinen Analysen abgeleiteten Formeln für die Verbindungen, welche er erhielt durch die Einwirkung von Alkohol auf Platinchlorid, wurden von Liebig **) für unrichtig gehalten; während Zeise in diesen Verbindungen eine Combination von Platinchlorür mit ölbildendem Gase erkannte, glaubte Liebig, es könnte unter den gegebenen Verhältnissen nur ein sauerstoffhaltiges Radical mit dem Platinchlorür verbunden sein. Die meisten

---

*) Poggend. Ann. XXI, 497; diese Annalen XXIII, 1.
**) Diese Annalen IX, 3 und XXIII, 12.

Chemiker nahmen freilich die von Zeise aufgestellten Formeln an, diese sind z. B. in den Werken von Gerhardt und Kekulé angeführt; aber endgültig wurde die Frage noch nicht entschieden, wenn auch durch die Untersuchungen von Griefs und Martius *) die Ansicht von Zeise sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hatte.

Bei der Einwirkung des Alkohols auf Platinchlorid verläuft jedenfalls kein einfacher Procefs; bei der grofsen Anzahl von Körpern, die er dabei fand, konnte Zeise die Reaction sich nicht vollständig erklären. Sieht man von secundären Bildungen ab, so kann man, wie ich weiter unten angeben werde, eine einfache Reactionsgleichung aufstellen. Zwei Wege konnte man aber noch einschlagen, um die Constitution dieser Verbindungen festzustellen. Entweder konnte man die Combination in ihre Bestandtheile zerlegen und so nachweisen, dafs sie aus Elayl und Platinchlorür bestehe, oder man konnte versuchen das ölbildende Gas direct mit Platinchlorür zu verbinden und so die Combination synthetisch zu bilden. Den ersten Weg schlugen Griefs und Martius ein; sie beobachteten in der That beim Erwärmen des Kaliumdoppelsalzes das Auftreten von Elaylgas, aber sie haben nicht bestimmt entschieden, ob die Verbindung sich in Aethylen und Platinchlorür zerlege, oder ob ersteres etwa ein Zersetzungsproduct der in dem Salz enthaltenen organischen Gruppe sei. Die Zersetzung der Verbindung beim Erwärmen ist jedenfalls nicht nur eine Spaltung in Platinchlorür und Elaylgas, es scheidet sich bei dieser Reaction auch viel metallisches Platin ab und mit diesem ein sehr kohlenstoffhaltiges Zersetzungsproduct. Das Stadium der Zersetzungsproducte der Zeise'schen Salze ist so sehr schwierig; ich habe daher die Synthese dieser Verbindungen versucht, und es ist mir

---

*) Diese Annalen CXX, 324.

da nicht nur gelungen das Aethylen, sondern auch dessen Homologe mit Platinchlorür zu verbinden.

Das Platinchlorür, dessen ich mich bei diesen Untersuchungen bediente, stellte ich immer in der gewöhnlichen Art dar, indem ich Platinchlorid unter fortwährendem Umrühren längere Zeit auf etwa 250° erwärmte, bis bei dieser Temperatur kein Chlor mehr entwich. Der olivengrüne Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos ablief, und dann in concentrirter Salzsäure unter Erwärmen gelöst.

Auf eine solche Lösung liefs ich nun zunächst ölbildendes Gas wirken. Zuerst merkte ich da keine Einwirkung, ein Strom des Gases schien unverändert durch die Flüssigkeit zu entweichen. Füllte man aber eine Flasche, auf deren Boden die Platinchlorürlösung sich befand, mit Elaylgas an und schüttelte dann das verschlossene Gefäfs einige Zeit, so wurde der Stopfen fest angezogen, ein Zeichen, dafs eine Absorption eingetreten war. Um dieselbe zu befördern, liefs ich das Gas unter höherem Druck auf das Platinchlorür einwirken. Dazu vertheilte ich letzteres in eine Reihe kleiner Kolben, die so mit einander in Verbindung waren, dafs das Aethylengas von einem in den anderen durch die Flüssigkeit treten mufste, und leitete das Gas aus dem letzten Kolben in eine unten geschlossene Röhre, in der es den Druck von etwa 6 Zoll Quecksilber überwinden mufste. Um endlich jedem Einflufs des atmosphärischen Sauerstoffs zu begegnen, füllte ich den ganzen Apparat mit Kohlensäure und leitete erst dann das Elaylgas hindurch. Nachdem das Durchleiten einige Tage fortgesetzt war, war eine Wirkung des Gases auf das Platinchlorür zu bemerken. Die zuerst weinrothe, ganz klare Flüssigkeit war braunroth und etwas trübe geworden. Beim ruhigen Stehen schied sich aus der Lösung eine geringe Menge eines zarten schwarzen Pulvers ab, von

dem die Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Dieses schwarze Pulver bestand zum gröfsten Theil aus metallischem Platin, es nahm beim Reiben in einem Achatmörser Metallglanz an und löste sich fast ganz in Königswasser auf. Neben dem Platin enthielt es aber auch eine kohlenstoffreiche Substanz, die beim Glühen des Pulvers auf dem Platinblech mit lebhaftem Aufflammen verbrannte. Die chemische Zusammensetzung dieses Niederschlages konnte ich wegen der zu geringen Menge, in der er auftrat, nicht näher studiren. Die davon abfiltrirte Lösung hinterliefs auf einem Platinblech verdampft eine gummiartige braune Masse, die beim stärkeren Erhitzen stark aufschwoll und mit rufsender Flamme verbrannte, unter Zurücklassung von metallischem Platin. Das Platinchlorür hatte also bei der obigen Behandlung eine organische Substanz aufgenommen. Um zu constatiren, dafs ich wirklich Zeise's Verbindung erhalten hatte, brachte ich festes Chlorkalium in die Lösung; gerade das Kaliumdoppelsalz beschrieb Zeise als schön krystallisirend. Die ganze Flüssigkeit gestand dabei zu einem gelbrothen Krystallbrei, der sich auf Zusatz von wenig Wasser leicht wieder löste. Beim Eindampfen dieser Lösung über Aetzkalk und Schwefelsäure kamen dann zuerst rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür, nachher aber grofse glänzende gelbe Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Wasser gereinigt wurden. Die citronengelben Krystalle erwiesen sich nun durch ihre Form und ihr ganzes Verhalten als das von Zeise beschriebene Kaliumäthylenplatinchlorür. Das trockene Salz schwärzte sich bei längerem Liegen am Licht; es entwickelte beim Erhitzen ein mit rufsender Flamme brennendes Gas und hinterliefs dabei ein Gemisch von metallischem Platin und Chlorkalium. Die wässerige Lösung trübte sich beim Kochen unter Abscheidung desselben schwarzen Pulvers, wie es bei der Bildung des Salzes sich abgelagert hatte. Mit Ammoniak gab

die Lösung einen gelben flockigen Niederschlag. Die Analyse endlich gab folgende Zahlen :

0,3144 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0145 = 4,61 pC. Wasser. Dann mit Natriumcarbonat zusammengeschmolzen lieferte dieselbe Menge 0,1590 = 50,54 pC. Platin und 0,3484 Chlorsilber = 27,41 pC. Chlor.

0,421 Grm. verloren bei 100° 0,0195 = 4,62 pC. Wasser und lieferten dann bei der Verbrennung 0,0462 Wasser = 1,21 pC. Wasserstoff und 0,0925 Kohlensäure = 5,98 pC. Kohlenstoff.

Diese Zahlen entsprechen der von Zeise für das *Kalium-Aethylenplatinchlorür* gegebenen Formel : $C_2H_4 . PtCl_2 . KCl + H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
Pt	197,4	50,73	50,54	—
K	39,2	10,07	—	—
Cl_3	106,5	27,37	27,41	—
C_2	24	6,17	—	5,98
H_4	4	1,03	—	1,21
H_2O	18	4,63	4,61	4,62
		100,00.		

Ich versuchte nun, auch andere dem Aethylen homologe Kohlenwasserstoffe mit Platinchlorür zu combiniren. — Das Methylen ist in isolirtem Zustande nicht bekannt; um eine Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs mit Platinchlorür zu erhalten, schlug ich daher den von Zeise zur Darstellung der Aethylenverbindung benutzten Weg ein und kochte eine Lösung von Platinchlorid in Methylalkohol. Das Platinchlorid wurde dadurch vollständig in Platinchlorür übergeführt, aber das Platinchlorür ging nicht mit einer organischen Substanz in Verbindung. Die Art der Wirkung des Platinchlorids auf Methylalkohol näher zu verfolgen, lag nicht in der Richtung meiner Versuche.

Zur Darstellung des *Propylens* benutzte ich die kürzlich von Morkownikoff*) angegebene Vorschrift. Durch die

---

*) Diese Annalen CXXXVIII, 364.

Einwirkung von Jod und Phosphor auf eine wässerige Lösung von Glycerin erhielt ich Propyljodür und durch Zersetzung dieser Verbindung durch eine alkoholische Kalilauge Propylengas. Dieses Gas fing ich in einem Gasometer über Wasser auf und drückte es in demselben Apparate, den ich bei der Darstellung der Aethylenverbindung benutzte, durch eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure. Statt der Röhre mit Quecksilber legte ich eine grofse mit Wasser gefüllte Flasche vor, aus der das Gas das Wasser herausdrücken konnte. So liefs ich auch das Propylen unter höherem Druck auf Platinchlorür wirken und gewann zugleich das nicht absorbirte Propylen wieder, so dafs ich dieses wiederholt durch die Platinchlorürlösung leiten konnte. Hierbei traten nun ganz dieselben Erscheinungen auf, wie ich sie oben bei der Wirkung von Aethylen auf Platinchlorür beschrieben habe; auch hier wurde die weinrothe Lösung allmälig braun und trübe unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers u. s. w. Die mit Propylen gesättigte Lösung wurde mit Chlorkalium versetzt und es kamen dann zunächst wieder rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür, nachher aber gelbe tafelförmige Krystalle, die in ihrer Form und ihrem ganzen Verhalten der obigen Aethylenverbindung vollständig glichen. Die Analyse ergab Folgendes :

0,5600 Grm. verloren bei 100° 0,0260 = 4,64 pC. Wasser und lieferten 0,2714 = 48,5 pC. Platin und 0,6014 Chlorsilber = 26,5 pC. Chlor.

Diese Zahlen zeigen, dafs die Verbindung *Kalium-Propylenplatinchlorür* war mit der Formel: $C_3H_6 . PtCl_2 . KCl + H_2O$.

	Berechnet		Gefunden
Pt	197,4	48,97	48,50
K	39,2	9,72	—
Cl_3	106,5	26,42	26,50
C_3H_6	42	10,42	—
H_2O	18	4,47	4,64
		100,00.	

Von den höheren Homologen des Aethylens suchte ich noch das Amylen mit Platinchlorür zu verbinden. Zuerst wandte ich wieder eine Lösung von Platinchlorür in wässeriger Salzsäure an und schüttelte diese mit Amylen, das ich durch Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink mir dargestellt hatte. Die beiden Flüssigkeiten wirkten aber nicht auf einander, selbst nicht, als ich sie in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzte; die beiden Flüssigkeitsschichten mischten sich nicht mit einander. Um eine solche homogene Mischung zu erzielen, löste ich das Platinchlorür in alkoholischer Salzsäure und brachte dann Amylen hinzu. Das Gemisch wurde in einer verschlossenen Flasche einige Zeit im Wasserbade erhitzt, und als da die zuerst weinrothe Farbe einer braunrothen gewichen war, mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium geschüttelt. Das überschüssige Amylen schied sich dabei ab und wurde von der wässerigen Lösung getrennt. Diese hinterliefs nun beim Eindampfen einen braunen mit rufsender Flamme brennenden Rückstand, mit Ammoniak gab sie einen gelben flockigen Niederschlag. Diese Beobachtungen beweisen, dafs nicht reines Kaliumplatinchlorür in der Lösung war, sondern eine dem Aethylensalz entsprechende Amylenverbindung. Beim Eindampfen über Schwefelsäure und Kalk lieferte die Flüssigkeit warzenförmige braungelbe Krystalle, die aber schon an der Luft zu einem rothen Pulver zerfielen und beim Umkrystallisiren nur rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür gaben. Es scheint sich so das Amylen direct zu dem Platinchlorür zu addiren, die Verbindung ist aber eine sehr lockere. Es fragte sich, ob ich nicht bei Anwendung von Zeise's Methode zu einem besseren Resultate käme. Platinchlorid wurde in Amylalkohol gelöst und diese Lösung zuerst längere Zeit in einer Retorte gekocht, die mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung war, nachher aber der überschüssige Amylalkohol abdestillirt, bis

etwa noch $^1/_6$ der ursprünglichen Flüssigkeit in der Retorte war. Es hatte sich dabei nur wenig Platin abgeschieden; der Inhalt der Retorte war klar und braun, enthielt aber kein Platinchlorid mehr und gab mit Ammoniak einen gelben flockigen Niederschlag. Durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium wurde aus der Flüssigkeit der noch darin enthaltene Amylalkohol abgeschieden. Dieser sammelte sich in einer Schicht über der wässerigen Lösung; an der Grenze zwischen beiden schied sich aber eine krystallinische Masse ab, die in möglichst wenig warmem Wasser gelöst aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sich wieder abschied in Form von glänzenden gelben Blättchen, dem Jodblei ähnlich. Gröfsere Krystalle von dieser Verbindung zu erhalten, ist mir nicht gelungen; sie ist in Wasser ungemein leicht löslich und eine solche Lösung gesteht beim Eindampfen schliefslich zu einem Brei von Krystallblättchen. Diese zeigen unter dem Mikroscop ganz dieselbe Form, wie das Aethylensalz, und verhalten sich auch in chemischer Beziehung ganz wie dieses, nur wird die Verbindung durch längeres Kochen der wässerigen Lösung in der Weise zersetzt, dafs alles Amylen austritt und eine rothe Lösung von Platinchlorür und Chlorkalium zurückbleibt; von dem schwarzen Pulver scheidet sich hier gar Nichts ab, offenbar auch ein Zeichen, dafs die Verbindung des Platinchlorürs mit Amylen eine weniger feste ist, als die mit Aethylen und Propylen. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,454 Grm. gaben 0,207 = 45,81 pC. Platin und 0,457 Chlorsilber = 24,88 pC. Chlor.

1,410 Grm. gaben 0,060 Wasser bei 100° = 4,25 pC., 0,649 = 46,03 pC. Platin und 0,251 Chlorkalium = 9,34 pC. Kalium.

0,1641 Grm. verloren über Schwefelsäure im Vacuum 0,0073 = 4,42 pC. Wasser und gaben bei der Verbrennung 0,0440 Wasser = 2,98 pC. Wasserstoff und 0,082 Kohlensäure = 13,65 pC. C.

Das *Kalium-Amylenplatinchlorür* mit der Formel C_5H_{10} . $PtCl_2$. $KCl + H_2O$ verlangt

			gefunden		
Pt	197,4	45,79	45,81	46,03	—
K	39,2	9,10	—	9,34	—
Cl_3	106,5	24,71	24,88	—	—
C_5	60	13,92	—	—	13,65
H_{10}	10	2,32	—	—	2,98
H_2O	18	4,16	—	4,25	4,42
		100,00.			

Nachdem es so gelungen ist, das Aethylenplatinchlorür synthetisch zu bilden und zugleich die Existenz der Verbindungen des Platinchlorürs mit den homologen Kohlenwasserstoffen zu beweisen, kann über die Richtigkeit von Zeise's Ansicht wohl kein Zweifel mehr sein. Die Constitution dieser Salze ist auch eine sehr einfache. Das Platin mit dem Wirkungswerthe 197,4 mufs man als vieratomig ansehen; dann aber ist das Platinchlorür eine ungesättigte Verbindung, in ihm sind noch zwei Einheiten des Platins offen. Diese beiden Verwandtschaftseinheiten sind nun in meinen Verbindungen durch die zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe gesättigt und die Combinationen des Platinchlorürs mit den Kohlenwasserstoffen bilden Doppelsalze mit Chlorkalium.

Was die Bildung dieser Verbindungen durch die Einwirkung von Platinchlorid auf die Alkohole betrifft, so läfst sich der Vorgang nach der einfachen Gleichung denken :

$$PtCl_4 + 2\,C_2H_6O = C_2H_4PtCl_2 + C_2H_4O + H_2O + 2\,HCl.$$

Schon Zeise beobachtete an dem Destillate den Geruch nach Aldehyd; mir ist es wiederholt gelungen, namentlich als ich Amylalkohol mit Platinchlorid behandelte, den entsprechenden Aldehyd mit grofser Schärfe nachzuweisen, sowohl durch die reducirende Wirkung desselben auf Silbernitrat, als durch die für die Aldehyde so characteristische Verbindung mit

den sauren Sulfiten der Alkalimetalle. Dafs bei einem Ueberschufs des betreffenden Alkohols durch die Salzsäure noch chlorhaltige secundäre Producte entstehen, ist nicht auffallend.

Das schwarze Pulver, das sich bei der Wirkung von Alkohol auf Platinchlorid und überhaupt beim Kochen einer Lösung der Aethylenplatinverbindungen abscheidet, ist entschieden ein Zersetzungsproduct dieser Combinationen. Es besteht zum gröfsten Theil aus metallischem Platin. Die Abscheidung desselben bei der Entstehung der Verbindung, also aus einer Flüssigkeit, die eine so reducirende Substanz wie den Aldehyd enthält, kann nicht auffallen. Berücksichtigt man aber, mit welcher Leichtigkeit das Platin metallisch aus seinen Lösungen durch Wasserstoffgas gefällt wird, so liegt die Vermuthung nahe, dafs bei der Zersetzung der Aethylenplatinchlorürverbindungen durch Erhitzen ihrer Lösungen auch von dem Aethylen, das dabei zum gröfsten Theil unverändert entweicht, Wasserstoff an das Chlor des Platinchlorürs tritt und dafs der kohlenstoffreichere Rest mit dem metallischen Platin niederfällt. In der That zeigt eine wässerige Lösung von Kalium-Aethylenplatinchlorür, die frisch bereitet kaum sauer reagirt, nachdem in ihr durch Kochen der schwarze Niederschlag erzeugt wurde, eine stark saure Reaction, ein Zeichen, dafs bei der Zersetzung Salzsäure gebildet wurde. Bedenkt man ferner, wie grofs die absorbirende Kraft des metallischen Platins für Sauerstoff ist, so ist es auch erklärlich, dafs beim Erhitzen des an der Luft getrockneten schwarzen Pulvers etwa darin enthaltene kohlenstoffhaltige Zersetzungsproducte unter hellem Aufflammen verbrennen.

Die Darstellung des Platinchlorürs auf dem oben angegebenen Wege ist immer mit einem geringen Verlust an Platin verknüpft; bei noch so vorsichtigem Umrühren der

Masse wird durch das entweichende Chlorgas immer etwas von dem trockenen Pulver mitgerissen. Deshalb versuchte ich das auf anderem Wege leicht zu erhaltende Kaliumplatinchlorür zur Darstellung der besprochenen Verbindungen zu benutzen. In eine Lösung von Kaliumplatinchlorür leitete ich ölbildendes Gas, aber es bildete sich dabei keine Spur von der Aethylenverbindung; die Lösung lieferte nachher nur wieder unverändertes Kaliumplatinchlorür. Nach dieser Beobachtung scheinen die beiden Molecule Chlorkalium in dem Kaliumplatinchlorür verschiedene Rollen zu spielen. Die beiden Einheiten des Platins, die durch Chlor nicht gesättigt sind, werden durch ein Molecul Chlorkalium neutralisirt und die Verbindung $PtCl_2 . KCl$ bildet dann mit dem zweiten Molecul Chlorkalium ein Doppelsalz. Ich werde Versuche anstellen, um die Combination $PtCl_2 . KCl$ zu erhalten.

Ein negatives Resultat erhielt ich, als ich versuchte, das dem ölbildenden Gase analoge Kohlenoxyd mit Platinchlorür zu verbinden. Ebenso führten Versuche nicht zum Ziele, die ich anstellte, um von dem ebenfalls vieratomigen Zinn ähnliche Verbindungen wie von dem Platin zu erhalten. Zinnchlorür in schwach salzsaurer Lösung absorbirt ölbildendes Gas nicht, dem Zinnchlorid wird aber durch anhaltendes Kochen mit Alkohol kein Chlor entzogen.

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnicums, Juli 1867.

Synthetische Untersuchungen über Aether;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

II) Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür auf Essigsäureäther *).

In einer früheren Abhandlung **) haben wir die auf einander folgende Einwirkung von Natrium und Methyl-, Aethyl- oder Amyljodür auf essigsaures Aethyl beschrieben. Zwei verschiedene Klassen von Körpern resultirten bei diesen Reactionen, nämlich *1)* solche Körper, welche sich von der Verdoppelung des Moleculs des essigsauren Aethyls ableiten, und *2)* solche Körper, welche in Folge der Substitution von 1 oder mehr Atomen Wasserstoff in dem Methyl der Essigsäure entstanden.

Die allgemeine Formel der ersteren Klasse von Körpern kann so geschrieben werden :

$$\begin{cases} COMe \\ CR_2 \\ COAeo \end{cases}$$

In dieser Formel kann R Wasserstoff oder ein einatomiges organisches Radical bedeuten. Diese Körper, welche wir als *Carbokelonsäure-Aether* bezeichnen, leiten sich von entsprechenden Verbindungen ab, in welchen Natrium an der Stelle von 1 oder den 2 At. des Radicales R enthalten ist, und diese letzteren Verbindungen werden erhalten durch die Einwirkung von Natrium auf essigsaures Aethyl, gemäfs folgenden Gleichungen :

$$4\begin{cases} CH_3 \\ COAeo \end{cases} + Na_2 = 2\begin{cases} COMe \\ CNaH \\ COAeo \end{cases} + 2\,AeHo + H_2;$$

Essigs. Aethyl — Natracetonkohlens. Aethyl — Alkohol

*) Journal of the Chemical Society, new series, V, 102.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 204, 328.

$$2\begin{cases}CH_3\\COAe\,o\end{cases} + Na_2 = \begin{cases}COMe\\CNa_2\\COAe\,o\end{cases} + AeH\,o + H_2.$$

Essigs. Aethyl — Dinatraceton-kohlens. Aethyl — Alkohol

Die Körper der zweiten Klasse haben die allgemeinen Formeln:

$$\begin{cases}CRH_2\\COAe\,o\end{cases} \qquad \begin{cases}CR_2H\\COAe\,o\end{cases} \qquad \begin{cases}CR_3\\COAe\,o\end{cases}$$

Sie werden erhalten durch die Einwirkung der Jodüre der positiven zusammengesetzten Radicale, welche letzteren durch R bezeichnet sind, auf entsprechende Natriumverbindungen, nämlich

$$\begin{cases}CNaH_2\\COAe\,o\end{cases} \qquad \begin{cases}CNa_2H\\COAe\,o\end{cases} \qquad \begin{cases}CNa_3\\COAe\,o\end{cases}$$

Natressigs. Aethyl — Dinatressigs. Aethyl — Trinatressigs. Aethyl

Diese Natriumverbindungen bilden sich, zugleich mit den zu der ersten Klasse gehörigen, bei der Einwirkung von Natrium auf essigsaures Aethyl. So entsteht das dinatressigsaure Aethyl bei folgender Reaction:

$$\begin{cases}CH_3\\COAe\,o\end{cases} + Na_2 = \begin{cases}CNa_2H\\COAe\,o\end{cases} + H_2.$$

Essigs. Aethyl — Dinatressigs. Aethyl

Wenn mit dem Jodür irgend eines Radicals C_nH_{2n+1} zusammengebracht tauschen diese Verbindungen das Natrium gegen eine äquivalente Menge des Radicals C_nH_{2n+1} aus; z. B.:

$$\begin{cases}CNa_2H\\COAe\,o\end{cases} + 2\,C_nH_{2n+1}J = \begin{cases}C(C_nH_{2n+1})_2H\\COAe\,o\end{cases} + 2\,NaJ.$$

Dinatressigs. Aethyl — Neuer Aether

Wenn in diesen Formeln $n = 0$ ist, so wird wieder essigsaures Aethyl $\left(\begin{cases}CH_3\\COAe\,o\end{cases}\right)$ gebildet, aber wenn n eine positive ganze Zahl ist, so entsteht ein Aether vom Moleculargewicht des essigsauren Aethyls $+$ 1, 2 o. 3 C_nH_{2n}.

Wir haben nun diese Reactionen auf Isopropyljodür ausgedehnt, welches wir, und zwar in reichlicher Menge, Prof.

Wanklyn verdanken. Die von dem essigsauren Aethyl sich ableitenden Natriumverbindungen, welche nach dem in unserer früheren Mittheilung *) beschriebenen Verfahren dargestellt waren, wurden mit einem Ueberschusse von Isopropyljodür behandelt und das Gemische 24 Stunden lang im Wasserbade in einem Kolben mit aufgesetzter verticaler Liebig'scher Kühlröhre digerirt. Nachher wurden die bei 100⁰ flüchtigen Producte abdestillirt. Dieselben bestanden hauptsächlich aus essigsaurem Aethyl, Isopropyljodür, und Isopropyläthyläther $\left(\begin{cases} CMe_2H \\ O \\ CMeH_2 \end{cases}\right)$. Mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser wurde nun zugesetzt, bis der Inhalt des Kolbens entschieden sauer reagirte. Derselbe wurde dann der Destillation unterworfen. Eine angenehm riechende ölige Flüssigkeit ging zugleich mit Wasser über; sie wurde abgeschieden, mittelst Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Sie begann bei etwa 70⁰ C. zu sieden und das Thermometer stieg dann manchmal bis 300⁰. Das Destillat, welches unterhalb 100⁰ überging, enthielt hauptsächlich essigsaures Aethyl, Isopropyljodür und Alkohol; dann enthielt es in reichlicher Menge zwei Körper, von welchen der eine bei etwa 135⁰ und der andere bei etwa 200⁰ siedete. Der letztere gab mit Barythydrat die characteristische Reaction eines Carboketonsäure Aethers, während der erstere in hohem Grade den eigenthümlichen Geruch des valeriansauren Aethyls besafs.

Isopropacetonkohlensaures Aethyl.

Der Theil des eben erwähnten Destillates, welcher bei etwa 200⁰ siedete, gab bei sorgfältig geleiteter Rectification eine constant bei 201⁰ siedende Flüssigkeit. Bei der Analyse

---

*) Diese Annalen CXXXVIII, 205.

ergab dieselbe eine der Formel $C_9H_{16}O_3$ entsprechende Zusammensetzung.

I. 0,3402 Grm. gaben 0,7826 CO_2 und 0,2896 H_2O.
II. 0,1861 „ „ 0,4274 „ „ 0,1594 „

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_9	108	62,79	62,73	62,63	62,68
H_{16}	16	9,30	9,45	9,51	9,48
O_3	48	27,91	—	—	—
	172	100,00.			

Dieses Product der Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür auf essigsaures Aethyl ist also mit dem methylacetonkohlensauren Aethyl und dem äthylacetonkohlensauren Aethyl homolog, welche letztere Verbindungen bei den entsprechenden Reactionen mit Aethyl- und Methyljodür erhalten worden waren, wie aus dem Anblick ihrer Formeln hervorgeht :

$$\begin{cases} \text{COMe} \\ \text{CMeH} \\ \text{COAeo} \end{cases} \qquad \begin{cases} \text{COMe} \\ \text{CAeH} \\ \text{COAeo} \end{cases} \qquad \begin{cases} \text{COMe} \\ \text{C}\beta\text{PrH}\ ^{*)} \\ \text{COAeo} \end{cases}$$

Methylaceton-kohlens. Aethyl — Aethylaceton-kohlens. Aethyl — Isopropaceton-kohlens. Aethyl

Das isopropacetonkohlensaure Aethyl resultirt aus der Einwirkung des Isopropyljodürs auf natracetonkohlensaures Aethyl, gemäfs der folgenden Gleichung :

$$\begin{cases} \text{COMe} \\ \text{CNaH} \\ \text{COAeo} \end{cases} + \beta\text{PrJ} = \begin{cases} \text{COMe} \\ \text{C}\beta\text{PrH} \\ \text{COAeo} \end{cases} + \text{NaJ}.$$

Natraceton-kohlens. Aethyl — Isopropyl-jodür — Isopropaceton-kohlens. Aethyl

Das isopropacetonkohlensaure Aethyl ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit, welche etwas an dumpfiges Stroh erinnernd riecht und stechend schmeckt. Es ist unlöslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Sein specifisches Gewicht bei 0^0 ist $= 0,98046$. Es siedet bei 201^0 (bei 0,7584 Meter Barometerstand), und

*) $\beta\text{Pr} = \text{CMe}_2\text{H}$.

destillirt unzersetzt. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab folgendes Resultat.

Gewicht der Flüssigkeit	0,1248 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	34,9 CC.
Temperatur des Bades	225⁰
Barometerstand	767 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	136 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	16,6 MM.

Aus diesen Daten berechnet sich das Gewicht von 1 Liter des Dampfes von isopropacetonkohlensaurem Aethyl zu 85,6 Krith, oder das specif. Gewicht gegen das der Luft als Einheit zu 5,92. Theoretisch sollte ein so zusammengesetzter und 2 Volume erfüllender Körper die Zahlen 86 Krith und 5,94 haben.

Das isopropacetonkohlensaure Aethyl wirkt nicht auf das polarisirte Licht ein.

Siedende wässerige Lösungen von Kali und Natron zersetzen es rasch, und eine ähnliche Zersetzung erleidet es bei dem Kochen mit Barytwasser. Kohlensaures Baryum wird in dem letzteren Falle ausgeschieden und eine flüchtige Flüssigkeit von campherartigem Geruche gebildet. Diese Flüssigkeit, welche mit Salz und Wasser gewaschen und mittelst Aetzkalk getrocknet wurde, siedete constant bei 114⁰ und ergab eine der Formel $C_6H_{12}O$ entsprechende Zusammensetzung.

I. 0,2032 Grm. gaben 0,5338 CO_2 und 0,2250 H_2O.
II. 0,1722 „ „ 0,4550 „ „ 0,1890 „

berechnet		gefunden		
		I.	II.	im Mittel
C_6	72	71,64	72,06	71,85
H_{12}	12	12,30	12,19	12,24
O	16	—	—	—
	100.			

Dieses Resultat ist genau entsprechend dem bei den von uns früher beschriebenen correspondirenden Reactionen erhaltenen: Aus den in unserer früheren Abhandlung angegebenen Gründen betrachten wir diesen Körper als Aceton, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Isopropyl ersetzt ist :

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ COMe \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} C\beta PrH_2 \\ COMe \end{matrix}\right.$$

Aceton — Isopropaceton

und wir schlagen für ihn die Benennung *Isopropaceton* vor.

Das Isopropaceton entsteht bei der Einwirkung von Barytwasser auf isopropacetonkohlensaures Aethyl gemäfs der Gleichung :

$$\left\{\begin{matrix} COMe \\ C\beta PrH \\ COAeo \end{matrix}\right. + BaHo_2 = COBao'' + AeHo + \left\{\begin{matrix} C\beta PrH_2 \\ COMe \end{matrix}\right. .$$

Isopropaceton-kohlens. Aethyl — Baryumhydrat — Kohlens. Baryum — Alkohol — Isopropaceton

Das Isopropaceton ist eine farblose klare leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem campherartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es ist nur sehr wenig löslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Sein specif. Gewicht ist 0,81892 bei 0°. Es siedet bei 114°, bei 0,7584 Meter Barometerstand. Eine Bestimmung der Dampfdichte gab folgendes Resultat :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1160 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	43,9 CC.
Temperatur des Bades	137°
Barometerstand	764 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	112 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	16,8 MM.

Hiernach wiegt 1 Liter des Dampfes 50,1 Krith und ist das specif. Gewicht = 3,48. Ein auf 2 Volume condensirter Dampf von der obigen Formel fordert theoretisch die Zahlen 50 Krith und 3,455.

Das Isopropaceton reducirt nicht eine kochende Lösung von salpetersaurem Silber. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt erstarrt es zu einer glänzenden Masse weifser Krystalle.

Ein Keton von derselben Zusammensetzung (Methylvaleral) wurde von Williamson durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und valeriansaurem Kalium erhalten. Dieser Körper, welchen wir aus unten angegebenen Gründen als isomer mit Isopropaceton betrachten, siedet bei 120°. Das Isopropaceton ist auch isomer mit dem Aethylbutyral, welches bei etwa 128° siedet.

Unter den Producten der Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür auf essigsaures Aethyl sollte auch ein Carboketonsäure-Aether sein, welcher 2 Atome Isopropyl enthält und dessen Constitution der des diäthylacetonkohlensauren Aethyls analog wäre :

$$\left\{\begin{array}{l}COMe\\ CAe_2\\ COAe\,o\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}COMe\\ C\beta Pr_2\\ COAe\,o\end{array}\right.$$

Diäthylaceton-kohlens. Aethyl — Diisopropaceton-kohlens. Aethyl.

Deutliche Anzeigen der Existenz dieses Körpers wurden bemerkt; doch versuchten wir nicht, ihn zu isoliren.

Isopropylessigsäure.

Der oben als bei etwa 135° siedend beschriebene Theil des ätherartigen Productes gab bei wiederholter Destillation eine beträchtliche Menge einer constant bei 134 bis 135° siedenden Flüssigkeit. Dieselbe ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_7H_{14}O_2$ entsprechen.

I. 0,1836 Grm. gaben 0,4361 CO_2 und 0,1832 H_2O.
II. 0,2786 „ „ 0,6602 „ „ 0,2722 „

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_7	84	64,62	64,78	64,63	64,70
H_{14}	14	10,77	11,08	10,86	10,97
O_2	32	24,61	—	—	—
	130	100,00.			

Die Formel und die Reactionen dieses Körpers zeigen, dafs er *isopropylessigsaures Aethyl* ist; d. h. essigsaures Aethyl, in welchem 1 At. Wasserstoff aufserhalb des Aethyls durch Isopropyl ersetzt ist :

$$\begin{cases} C\beta PrH_2 \\ COAe\,o \end{cases}$$

Das isopropylessigsaure Aethyl entsteht aus dem natressigsauren Aethyl durch folgende Reaction :

$$\underset{\text{Natressigs. Aethyl}}{\begin{cases} CNaH_2 \\ COAe\,o \end{cases}} + \underset{\text{Isopropyljodür}}{\beta PrJ} = \underset{\text{Isopropylessigs. Aethyl}}{\begin{cases} C\beta PrH_2 \\ COAe\,o \end{cases}} + NaJ.$$

Das isopropylessigsaure Aethyl ist eine farblose klare ölige Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und im Geruche nicht vom valeriansauren Aether (propylessigsaurem Aethyl) zu unterscheiden, mit welchem es jedoch, wie wir unten beweisen, isomer ist. Sein specif. Gewicht ist 0,8882 bei 0° und 0,87166 bei 18°. Es siedet bei 134 bis 135°, bei 0,7584 Meter Barometerstand. Eine Bestimmung seiner Dampfdichte ergab folgende Zahlen :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1396 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	41,56 CC.
Temperatur des Bades	147°
Barometerstand	751,4 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	110,5 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	17,9 MM.

Das specif. Gewicht des Dampfes ist hiernach 4,64, oder 1 Liter wiegt 67,1 Krith. Ein 2volumiger Dampf von der obigen Formel verlangt die Zahlen 4,49 und 65 Krith.

Das isopropylessigsaure Aethyl wird leicht durch alkoholische Kalilösung zersetzt, unter Bildung von isopropylessigsaurem Kalium. Als die so erhaltene alkoholische Flüssigkeit mit Wasser gemischt zur Trockne eingedampft wurde, blieb ein Salzrückstand, welcher mit verdünnter Schwefelsäure

behandelt und der Destillation unterworfen wurde. Eine ölige Flüssigkeit ging über, welche Lackmuspapier stark röthete. Diese Flüssigkeit wurde von der unter ihr lagernden wässerigen Schichte geschieden und getrocknet; sie siedete dann constant bei 175°. Bei der Analyse ergab sie Zahlen, welche mit der Formel $C_5H_{10}O_2$ oder $\begin{cases} C\beta PrH_2 \\ COHo \end{cases}$ stimmen.

I. 0,1858 Grm. gaben 0,3991 CO_2 und 0,1663 H_2O.

II. 0,3322 „ „ 0,7152 „ „ 0,2886 „

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_5	60	58,82	58,58	58,72	58,65
H_{10}	10	9,80	9,94	9,66	9,80
O_2	32	31,38	—	—	—
	102	100,00.			

Die Isopropylessigsäure ist eine farblose durchsichtige ölige Flüssigkeit; etwas löslich in Wasser, welchem sie ihren Geruch und ihre stark saure Reaction mittheilt. Ihr Geruch kann nicht von dem der aus Amylalkohol dargestellten Valeriansäure unterschieden werden. Ihr specif. Gewicht ist 0,95357 bei 0°. Sie siedet bei 175°. Eine Bestimmung ihrer Dampfdichte ergab die folgenden Zahlen :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1163 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	50,77 CC.
Temperatur des Bades	215°
Barometerstand	755,5 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	80,0 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	16,9 MM.

Hiernach ist das specif. Gewicht des Dampfes 3,479, oder 1 Liter wiegt 50,4 Krith. Ein 2 volumiger Dampf von obiger Formel fordert die Zahlen 3,52 und 51 Krith.

Wird die Isopropylessigsäure in Wasser gelöst mit koh-

lensaurem Silber gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat im leeren Raum eingedampft, so erhält man schöne und sehr leichte perlmutterglänzende Blättchen, welche sich am Lichte ziemlich gut halten und etwas nach der Säure riechen. 100 Theile Wasser lösen bei 10° 0,187 Theile dieses Salzes. Ueber Schwefelsäure getrocknet gab dieses Salz bei der Analyse folgende, gut zu der Formel $C_5H_9AgO_2$ oder $\begin{cases} C\beta PrH_2 \\ COAgo \end{cases}$ stimmende Zahlen.

I. 0,1800 Grm. gaben 0,1876 CO_2, 0,0700 H_2O und 0,0934 Ag.

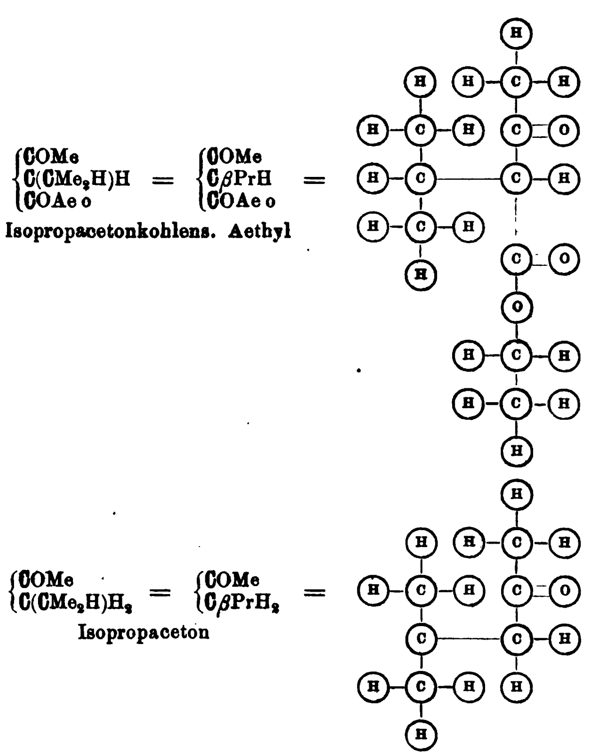
II. 0,2194 „ „ 0,2312 „ 0,0883 „ „ 0,1136 „

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_5	60	28,70	28,42	28,74	28,58
H_9	9	4,31	4,32	4,47	4,40
Ag	108	51,67	51,88	51,77	51,82
O_2	32	15,32	—	—	—
	209	100,00.			

In unserer früheren Abhandlung *) haben wir die chemischen Beziehungen der von der Verdoppelung des Moleculs des essigsauren Aethyls sich ableitenden, bei der Einwirkung von Natrium und dann von Methyl- oder Aethyljodür auf das essigsaure Aethyl sich bildenden Producte ausführlich besprochen. Die in dem Vorhergehenden beschriebene correspondirende Reaction mit Isopropyljodür ist der durch Methyl- und Aethyljodür ausgeübten so ganz entsprechend, dafs es überflüssig ist, in irgend welche theoretische Betrachtungen bezüglich der Bildung des isopropacetonkohlensauren Aethyls oder des von ihm sich ableitenden Ketons einzugehen; aber um jedem Mifsverständnifs unserer Ansichten über die Constitution dieser Körper zuvorzukommen, geben wir hier die graphischen Formeln derselben :

---

*) Diese Annalen CXXXVIII, 340.



Wir haben bereits erwähnt, dafs das Isopropaceton mit dem von **W i l l i a m s o n** durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und valeriansaurem Kalium erhaltenen Keton, dem Methylvaleral, und auch mit dem Aethylbutyral isomer ist. Die Entstehung des Methylvalerals zeigt die wahrscheinliche Constitution dieses Körpers an, und die Ursache dafür, dafs es mit dem Isopropaceton isomer ist, ist aus der folgenden Constitutionsformel ersichtlich :

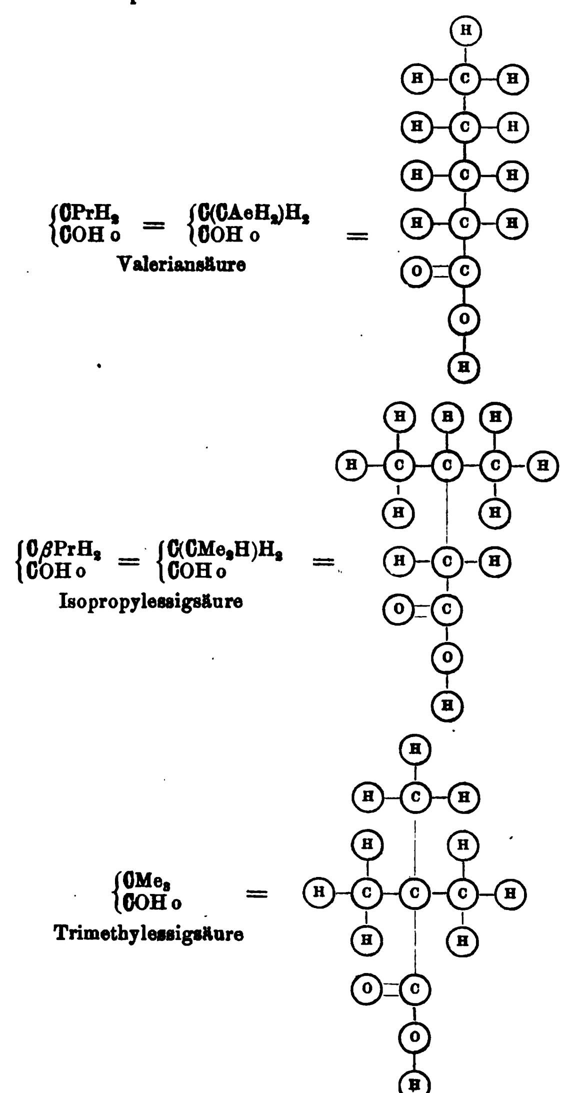
$$\begin{cases} COMe \\ C(CAeH_2)H_2 \end{cases} = \begin{cases} COMe \\ CPrH_2 \end{cases} =$$

Methylvaleral

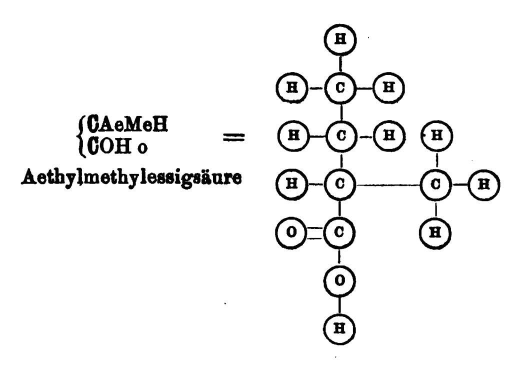
Das Isopropaceton unterscheidet sich von dem Methylvaleral durch seinen um 6° niedrigeren Siedepunkt, wie sich daraus hätte voraussehen lassen, dafs der Siedepunkt des Isopropylalkohols in demselben Sinne um 9° von dem des Propylalkohols verschieden ist. Diese Differenz der Siedepunkte beruht ohne Zweifel auf der Differenz in der Constitution der Radicale, des Propyls und des Isopropyls, sofern das erstere ein normales und das letztere ein secundäres Radical ist, und, wie durch Kolbe und uns selbst nachgewiesen worden ist, normale Verbindungen sieden immer bei höheren Temperaturen, als die mit ihnen isomeren secundären. Die Siedetemperaturen der beiden Radicale differiren ohne Zweifel beträchtlich mehr, als die ihrer entsprechenden Verbindungen; und in dem Mafse, als das Atomgewicht der Verbindung gröfser wird im Verhältnifs zu dem des Radicals, wird diese Differenz immer weniger bemerklich. Leider kennen wir nicht das spec. Gewicht des Methylvalerals und auch nicht sein Verhalten zu saurem schwefligsaurem Natrium. Die Bildung des Aethylbutyrals durch trockene Destillation des buttersauren Calciums läfst keine Schlufsfolgerungen bezüglich der rationellen Constitution der ersteren Verbindung ziehen; sein Verhalten zu saurem schwefligsaurem Natrium ist nicht bekannt, aber sein um 14° höher als der des Isopropacetons liegender Siedepunkt spricht dafür, dafs beide Substanzen nicht identisch seien.

Zwei Säuren von der Zusammensetzung und dem Atomgewicht der Valeriansäure sind jetzt bekannt: die durch Oxydation des normalen Amylalkohols erhaltene Valeriansäure oder Propylessigsäure, und die in der im Vorstehenden beschriebenen Weise dargestellte Isopropylessigsäure. Zu diesen beiden Säuren gesellt sich noch eine dritte, mit deren Untersuchung wir seit einiger Zeit beschäftigt sind und deren Beschreibung wir bald mittheilen zu können hoffen. Diese

letztere Säure entsteht durch die Ersetzung der drei Atome Wasserstoff in dem Methyl der Essigsäure durch 3 Atome Methyl. Diese Säuren werden durch die folgenden Constitutionsformeln repräsentirt :



Eine andere, bis jetzt noch nicht erhaltene Säure würde diese Gruppe isomerer Körper vollständig machen, und diese Säure würde erhalten werden durch die Substitution von 2 At. Wasserstoff in dem Methyl der Essigsäure durch 1 At. Aethyl und 1 At. Methyl. Dieser Säure, welche man passend als Aethylmethylessigsäure bezeichnen würde, käme die folgende Constitutionsformel zu :



In der normalen Buttersäure und Propionsäure können wir die erste Stufe dafür sehen, dafs die Bildung der noch fehlenden Säure realisirt werde; wenn man in der ersteren 1 At. Methyl oder in der letzteren 1 At. Aethyl an die Stelle eines der noch übrigen im Methyl ursprünglich enthaltenen Wasserstoffatome einführen würde, so würde sich ohne Zweifel die fragliche Säure bilden.

Man wird bei der Betrachtung der oben gegebenen Formeln bemerken, dafs sowohl die Valeriansäure wie auch die Isopropylessigsäure eine normale Säure ist, d. h. dafs jede derselben 2 Atome Wasserstoff im Methyl unersetzt enthält. Die noch fehlende Aethylmethylessigsäure würde eine secundäre Säure sein, sofern sie nur noch 1 Atom unersetzten Wasserstoff im Methyl enthalten würde; und die Trimethylessigsäure ist eine tertiäre Säure, welche keinen unersetzten Wasserstoff im Methyl mehr enthält.

Der bemerkenswerthe Umstand, dafs sowohl die Valeriansäure als auch die Isopropylessigsäure eine normale Säure ist, läfst uns eine sehr grofse Aehnlichkcit zwischen ihnen erwarten, und diese Erwartung bestätigt sich ganz und gar bei einer genauen Vergleichung der Eigenschaften der beiden Säuren. Nach dem Geruch, dem Geschmack und dem Ansehen im Allgemeinen können sie in keiner Weise von einander unterschieden werden; und die im Folgenden zusammengestellte Vergleichung weist auch keine bemerkbare Verschiedenheit zwischen ihnen auf :

	Isopropylessigsäure	Valeriansäure
Spec. Gew. der flüssigen Säure bei 0°	0,95357	0,9555 (H. Kopp)
Siedepunkt	175°	175°
Spec. Gew. des Aethers bei 18° . . .	0,87166	0,866
Siedepunkt des Aethers	134-135°	133,5°
Silbersalz	perlmutterglänzende Schuppen	
Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser	100 Th. Wasser lösen	
bei 10°	0,187 Th.	0,180 Th.

Wären diese Säuren vor einigen Jahren untersucht worden, so würde kein Chemiker einen Anstand genommen haben, sie auf Grund dieser Vergleichung als identisch zu betrachten; aber der jetzige Stand unserer Kenntnisse bezüglich der Constitution der Kohlenstoffverbindungen läfst eine solche Ansicht eine ganz unhaltbare sein. Doch wollten wir auch nicht den Beweis dafür, dafs sie verschieden seien, ausschliefslich auf theoretischer Grundlage beruhen lassen; und wir hatten die Genugthuung, beide Säuren nach einer scharf bestimmten physikalischen Eigenschaft wirklich verschieden zu finden. Diese Verschiedenheit zeigen sie in ihrem Verhalten zum polarisirten Licht. Die synthetisch dargestellte Säure ist inactiv, während die aus Amylalkohol dargestellte Valeriansäure die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts dreht. Wir haben auch festgestellt, dafs

dieselbe Verschiedenheit des Verhaltens den Aethern dieser beiden Säuren zukommt. Prof. Wanklyn war so freundlich, das für diesen Versuch angewendete valeriansaure Aethyl durch Titriren zu prüfen, und fand es fast absolut rein und frei von Amylalkohol, welcher übrigens die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkt; zwei Versuche gaben 30,17 und 30,15 Th. Kalium als die für die Ersetzung des Aethyls in 100 Th. des valeriansauren Aethyls nöthige Menge, während theoretisch 30,08 Th. Kalium gefordert werden. Wurtz *) giebt an, dafs die Valeriansäure auf das polarisirte Licht nicht einwirkt, während wir finden, dafs diese Säure ein ziemlich starkes Drehungsvermögen nach rechts besitzt. Unsere Valeriansäure war aus einem Amylalkohol dargestellt, welcher die Polarisationsebene des Lichtes nach links drehte. Pasteur **) hat gezeigt, dafs gewöhnlicher Amylalkohol zwei von einander trennbare Varietäten enthält, deren eine optisch-unwirksam ist, während die andere in einer 50 Centimeter dicken Schichte die Polarisationsebene des Lichtes um 20° nach links dreht. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs der active Amylalkohol active Valeriansäure und der inactive Amylalkohol eine inactive Säure giebt, und dann würde sich die Inactivität der von Wurtz untersuchten Valeriansäure unter der Voraussetzung erklären, dafs dieselbe aus einem Amylalkohol dargestellt war, welcher nur die inactive Varietät enthielt. Wir sind jetzt mit der Aufhellung dieser Frage beschäftigt, in der Absicht bestimmter festzustellen, ob der inactive Amylalkohol Isopropyl enthalte oder nicht, und damit, ob ihm die Constitutionsformel $\left\{\begin{matrix} C\beta PrH_2 \\ CH_2H\,o \end{matrix}\right.$ zukomme.

*) Ann. chim. phys. [3] XLIV, 275.

**) Compt. rend. XLI, 296; diese Annalen XCVI, 255.

Ueber den Kohlensäuregehalt der Seeluft;

von *T. E. Thorpe.*

Schon 1764 wurde von Macbride in Dublin nachgewiesen, dafs die Landluft immer Kohlensäure enthält *); dafs dieses Gas aber auch stets in der Seeluft vorkommt, wurde erst 1836 durch Versuche festgestellt. Zahlreiche Bestimmungen, namentlich die von Saussure, Boussingault und Angus Smith, haben uns eine genaue Kenntnifs verschafft über den Kohlensäuregehalt der Landluft, sowie über die Grenzen und Schwankungen desselben, welche theils von der Lage des Ortes, theils vom Wetter herrühren; für die Seeluft fehlten bis jetzt noch solche Bestimmungen, welche so weit als möglich unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wurden, und die Geschichte dieses besonderen Bestandtheils unserer Atmosphäre war daher unvollständig.

Der jüngere Saussure **) hat durch seine Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre nachgewiesen, dafs gröfsere Wassermassen einen Einflufs auf das Mengenverhältnifs dieses Gases in der Luft ausüben. Bestimmungen, welche zu derselben Zeit gemacht wurden, ergaben, dafs die Luft über der Mitte des Genfer Sees weniger Kohlensäure enthielt, als die Landluft in einer kurzen Entfernung vom Ufer, indem die Kohlensäuremengen der Luft der zwei Beobachtungsstationen sich wie 95 zu 100 verhielten. Es war vorauszusehen, dafs das Wasser des Sees Kohlensäure aus der Luft aufnimmt; Vogel hatte früher schon ähnliche Resultate erhalten ***), indem er die Trübungen verglich, welche die Luft des englischen Canals und die von

---

*) Experimental Essays 1764.

**) Ann. chim. phys. XLIV. 1830.

***) Ann. phil. N. S., VI, 75.

Dieppe in Barytwasser erzeugte. Man nahm sogar an, dafs die absorbirende Wirkung des Wassers so grofs sei, dafs die Luft über der offenen See absolut keine Kohlensäure enthielte, und in der That konnte Krüger in der Luft über der Ostsee keine Kohlensäure auffinden *); Emmet und Dalton **) dagegen bewiesen schon vor 30 Jahren bestimmt, dafs dieselbe immer selbst in der Luft über der Mitte des Oceans enthalten ist.

Die einzigen genauen Bestimmungen, welche bis jetzt veröffentlicht sind, rühren von Lewy her ***), welcher im Auftrage der französischen Academie zu verschiedener Zeit, während einer Reise von Havre nach Santa Marta, die Luft des atlantischen Meeres aufsammelte und später vermittelst des eudiometrischen Apparates von Regnault und Reiset analysirte. Aus diesen Versuchen ergab sich, dafs die Luft über dem atlantischen Meere im Mittel folgende Zusammensetzung hat :

Kohlensäure	4,630
Sauerstoff	2102,750
Stickstoff	7892,620
	10000,000.

Diese Zahlen weichen nur wenig von denen ab, welche gewöhnlich für die Zusammensetzung der Landluft angenommen werden. Untersucht man aber die Versuchszahlen genauer, so ergiebt sich, dafs die Luft am Tage beträchtlich mehr Kohlensäure und Sauerstoff enthält, als die Nachtluft, indem sich folgende Mittelwerthe herausstellen :

	Tag (7 Versuche)	Nacht (4 Versuche)
Kohlensäure	5,299	3,459
Sauerstoff	2105,801	2097,412

*) Schweigger's Journ. XXXV, 379.
**) Phil. Mag. [4] XI, 225.
***) Ann. chim. phys. [3] XXXIV, 5.

Dieser merkwürdige Unterschied scheint gröfser zn werden, je weiter man sich vom Lande entfernt: so gab die über der Mitte des Oceans gesammelte Luft desselben Tages bei ähnlichen Witterungsverhältnissen folgende Zahlen :

	3 Uhr Mittags	3 Uhr Morgens
Kohlensäure	5,420	3,346
Sauerstoff	2106,099	2096,139

Diese eigenthümlichen täglichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre über der See rühren nach Lewy's Annahme daher, dafs während des Tages die erwärmte Wasserschichte Gase ausgiebt, welche bekanntlich reicher an Kohlensäure und Sauerstoff sind, als die atmosphärische Luft; dafs Nachts dagegen diese Entwickelung aufhört und das Wasser diese Gase wieder aufnimmt. Wie Morren *) und später Lewy **) gezeigt haben, beruhen diese Veränderungen in dem Mengenverhältnifs der vom Seewasser aufgelösten Gase theils auf den Schwankungen in der Intensität des directen und des zerstreuten Sonnenlichtes, welche einen entsprechenden Einflufs auf die Lebensthätigkeiten der Seethiere und Seepflanzen ausüben, und theils auf Temperaturveränderungen, durch welche die in Lösung gehaltenen Gasmengen dem Gesetze der Gasabsorption zufolge verändert werden. Wenn diese Ursachen überhaupt die Zusammensetzung der Seeluft beeinflussen, so darf man erwarten, dafs solche Veränderungen sich in der Luft über der See in den Tropen am Stärksten bemerkbar machen, da in dem warmen Wasser zahllose Infusorien existiren und hier die Intensität des Sonnenlichtes sehr grofs ist und sehr raschem Wechsel unterworfen ist.

Lewy's Versuche ergaben, entgegengesetzt den Beobachtungen von Vogel und Krüger, das Resultat, dafs die

*) Ann. chim. phys. [3] XII, 5.

**) Daselbst [3] XVII, 5.

Seeluft reicher an Kohlensäure als die Landluft ist, und dafs das Seewasser, anstatt aus der Luft Kohlensäure aufzunehmen, vielmehr dieses Gas ausgiebt. Bedenkt man aber, wie äufserst schwierig es ist, im Eudiometer so kleine Contractionen, wie die Absorption von Kohlensäure aus einem kleinen Luftvolum, genau zu messen, so erscheint es wünschenswerth, die Richtigkeit obiger Schlufsfolgerungen durch eine Reihe von Versuchen, mittelst einer genaueren Methode ausgeführt, zu prüfen.

Ich habe zwei solcher Versuchsreihen gemacht, wobei ich die Methode von Pettenkofer anwandte. Ich liefs das Barytwasser unter häufigem Schütteln gewöhnlich eine Stunde in Berührung mit der eingeschlossenen Luft, manchmal aber auch längere Zeit, bis zu sechs Stunden.

Die ersten Versuche stellte ich im August 1865 an Bord des Bahama-Leuchtschiffes an, welches in der irischen See n 54°21′ nördlicher Breite und 4°11′ westlicher Länge, sieben englische Meilen West-Nordwest von Ramsey auf der Insel Man entfernt liegt und sich also in nahezu gleicher Entfernung von den Ufern von England, Schottland und Irland befindet. Dieses Schiff dient dazu, die Nähe einer gefährlichen Sandband anzuzeigen, an welcher während des gröfseren Theils des Tages eine starke, von Süden kommende Strömung vorbeifliefst. Die Versuche wurden Mittags um 4 Uhr und Morgens um 4 Uhr ausgeführt : in den Stunden, wo die Tagestemperatur ihr Maximum und Minimum erreicht, da man annehmen kann, dafs zu diesen Zeiten Veränderungen im Kohlensäuregehalt der Tag- und Nachtluft sich am Meisten bemerkbar machen würden. Der Inhalt der zwei Flaschen, welche für alle Versuche benutzt wurden, war 4815 CC. und 4960 CC.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle enthalten :

Tabelle I.

	1865 August	Barometer	Temperatur der Luft		Temperatur der See	Wind	Volumina Kohlensäure in 10000 Vol. Luft		
			trocken	feucht			1. Versuch	2. Versuch	
1	4.	762,5	16,4	11,1	16,0	NW. gen W. sehr schwach	2,66	3,07	Tag sehr schön und klar
2	5.	762,0	13,9	12,9	15,0	SW. gen S. schwache Brise	2,92	3,05	
3	5.	761,2	16,1	14,4	15,0	SW. gen S. schwache Brise	3,08	3,21	
4	7.	753,4	14,2	13,3	15,0	SW. gen S. schwach	3,30	3,22	Barytwasser nach 3stünd. Stehen titrirt
5	7.	757,5	17,2	15,1	15,6	NW. schwach	3,20	3,15	Sonnig, sehr schön
6	8.	760,2	13,6	12,2	15,0	NNW. mäſsig	3,06	3,19	
7	8.	761,0	18,3	13,1	16,0	NNW. schwache Brise	3,32	3,02	Schön und sonnig
8	9.	758,7	13,3	12,2	15,0	SW. gen W. schwache Brise	2,93	3,10	
9	9.	756,4	15,0	—	15,0	S. gen W. mäſsig	3,09	3,23	Regen
10	10.	749,3	15,0	11,9	14,5	S. gen W. frische Brise	3,11	3,11	Anhaltender Regen
11	12.	750,5	13,4	11,9	14,5	SW. gen W. stark	3,09	3,10	Windig, viel Regen vom 11. bis zum 16.
12	16.	752,3	14,7	12,8	15,0	NW. gen W. schwach	2,93	2,95	
13	17.	753,1	13,9	12,8	15,0	WSW. frische Brise	2,94	3,12	Barytwasser nach 6stünd. Stehen titrirt

Die zweite Reihe von Versuchen führte ich auf einer Reise nach Brasilien aus. Die vier Flaschen C D E F, welche benutzt wurden, hatten einen Inhalt von 7375 CC., 7620 CC., 7510 CC. und 7560 CC.; sie wurden deshalb so grofs gewählt, um die Schwankungen im Kohlensäuregehalt der Luft so genau als möglich bestimmen zu können. Auf der Rückreise konnte ich leider jedesmal nur eine Bestimmung machen, da durch einen unglücklichen Zufall alle Flaschen, mit Ausnahme von E, zerbrochen wurden. Die Resultate sind in der S. 100 und 101 stehenden Tabelle II enthalten.

Die Luft über der irischen See enthält im Mittel von 26 Versuchen 3,082 Raumtheile und die des atlantischen Meeres im Mittel von 51 Versuchen 2,953 Raumtheile Kohlensäure in 10000 Raumtheilen Luft; die Mittelzahl der 77 Versuche zusammen ist 3,00.

Die Seeluft enthält demnach den Angaben Lewy's entgegen weniger Kohlensäure, als die Landluft, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

Beobachter	Oertlichkeit	Anzahl der Versuche	Vol. in 10000 Vol. Luft
Th. de Saussure	Chambeisy	104	4,15
Boussingault	Paris	142	3,97
Verver	Gröningen	90	4,20
Roscoe	London u. Manchester	161	3,95
Angus Smith	„ „	200	4,03
	Mittel aller Beobachtungen		4,04
Mittelwerth aus Lewy's Versuchen		11	4,63
„ „ meinen Versuchen		44	3,00
		(unabhängig v. einander)	

Je nach Oertlichkeit, Temperatur, Nebel, Regen u. s. w. wechselt auf dem Land die Menge von Kohlensäure beträchtlich und schwankt zwischen 2,5 und 8 Raumtheilen in 10000 Luft.

Tabelle

Nr.	Datum 1866		Stunde	Breite	Länge	Barometer	Lufttemperatur		Temperatur der See
							trocken	feucht	
14	Febr.	26.	11·38N.M.	30°12′	16°32′	770,0	15°,5	13°,0	17°,7
15		27.	5·24V.M.	28 43	17 45	761,5	16 ,2	13 ,0	17 ,0
16		27.	3·50N.M.	27 47	18 00	758,0	17 ,6	16 ,0	19 ,0
17		28.	3·19N.M.	26 01	19 09	760,1	18 ,5	17 ,5	19 ,2
18	März	2.	3·40N.M.	21 30	23 11	767,1	22 ,8	17 ,9	21 ,7
19		3.	5·15V.M.	20 15	24 09	766,0	19 ,6	18 ,0	—
20		3.	3·0 N.M.	19 17	24 57	765,0	26 ,0	21 ,0	22 ,0
21		5.	4·40V.M.	15 32	27 46	764,5	21 ,2	21 ,0	22 ,0
22		5.	3·10N.M.	14 32	28 26	767,2	26 ,1	23 ,6	22 ,5
23		5.	3·10N.M.	14 32	28 26	767,2	26 ,1	23 ,6	22 ,5
24		6.	4·45V.M.	13 12	29 21	767,1	21 ,8	21 ,7	22 ,5
25		6.	4·45V.M.	13 12	29 21	767,1	21 ,8	21 ,7	22 ,5
26		6.	5·10V.M.	11 59	30 12	764,5	23 ,5	21 ,1	23 ,5
27		7.	5·10V.M.	10 48	31 03	766,5	23 ,3	20 ,0	22 ,5
28		7.	5·10V.M.	10 48	31 03	766,5	23 ,3	20 ,0	22 ,5
29		7.	2·35N.M.	9 50	31 39	766,0	24 ,2	21 ,7	24 ,5
30		7.	2·35N.M.	9 50	31 39	766,0	24 ,2	21 ,7	24 ,5
31		8.	5·35V.M.	7 34	32 37	766,5	24 ,2	21 ,1	24 ,5
32		8.	5·35V.M.	7 34	32 37	766,5	24 ,2	21 ,1	24 ,5
33		8.	3·15N.M.	6 48	33 03	760,1	25 ,6	22 ,8	25 ,5
34		12.	7·45N.M.	3 12	38 12	762,5	29 ,5	26 ,1	27 ,2
35		12.	7·45N.M.	3 12	38 12	762,5	29 ,5	26 ,1	27 ,2
36		13.	3·10N.M.	3 43	38 34	761,3	28 ,0	26 ,0	29 ,0
37	Juli	16.	3·16N.M.	15 14	26 13	763,5	26 ,2	22 ,8	24 ,5
38		17.	8·0 N.M.	18 21	24 45	764,0	23 ,9	22 ,5	23 ,0
39		18.	3·0 N.M.	20 09	23 48	764,5	23 ,6	22 ,7	23 ,0
40		18.	6·40N.M.	20 28	23 36	765,0	24 ,3	22 ,8	22 ,5
41		19.	3·15N.M.	22 25	22 45	766,4	25 ,9	22 ,8	22 ,5
42		19.	9·0 N.M.	22 50	22 28	767,5	24 ,3	22 ,5	22 ,0
43		20.	11·15V.M.	23 43	21 37	770,0	26 ,1	22 ,8	22 ,0
44		21.	9·0 N.M.	26 19	19 40	770,0	23 ,4	20 ,1	21 ,2
45		24.	9·30V.M.	32 26	14 38	770,0	23 ,3	20 ,6	22 ,0
46		25.	10·45V.M.	33 56	13 05	773,5	23 ,5	—	21 ,2
47		25.	8·0 N.M.	34 43	12 28	773,5	21 ,6	20 ,4	20 ,5

II.

Wind	Volumina Kohlensäure in 10000 Vol. Luft		
	1. Versuch	2. Versuch	
W. gen W. schwache Brise	2,90	2,93	200 Meilen südlich v. Madeira; schön.
NW. mäfsig	2,66	2,83	Auf der Höhe von Palma, canarische Inseln; wolkig.
W. gen S. stürmisch	2,83	2,87	Auf der Höhe von Ferro; wolkig.
W. gen S. stürmisch	2,97	2,84	Regen.
. sehr schwach	3,02	3,06	130 Meilen südlich des Wendekreises; sehr schön.
. sehr schwach	2,97	2,91	See ruhig und stark leuchtend.
Veränderlicher schwacher Wind	3,04	3,12	Ruhig; Barytwasser nach 5stündigem Stehen titrirt.
SO. schwache Brise	3,13	3,36	Wolkig, See leuchtend.
W. schwach u. veränderl.	2,98	2,94	Schön und klar.
W. schwach u. veränderl.	3,07	2,96	Barytwasser nach 3stündigem Stehen titrirt.
Veränderl.; schwache Brise	2,83	2,82	Trübes Wetter, See leuchtend.
Veränderl.; schwache Brise	2,96	2,91	Barytwasser nach $2^1/_2$ Stunden titrirt.
Nördliche Winde; schwach	—	—	
SO. gen O. schwach	2,97	2,93	Wolkig, mitten zwischen Afrika und Amerika.
SO. gen. O. schwach	2,99	—	
O. schwach	2,88	2,90	Wolkig.
O. schwach	2,78	2,91	
SO. Brise	2,74	2,89	Tagesanbruch, Seeleuchten in der ersten Hälfte der Nacht.
O. Brise	2,71	2,69	
NO. Brise	—	—	Wolkig.
NO. schwach	3,09	3,01	40 Meilen von Ceara, Brasilien.
NO. schwach	3,02	3,12	
SO. schwache Brise	3,06	2,98	Höhe von Ceara; heftiger Regen unmittelbar vor dem Versuche.
. schwache Brise	2,94	—	In allen folgenden Versuchen wurde das Barytwasser mit Salzsäure titrirt.
O. gen N. schwache Brise	—	—	
NO. gen O. mäfsig	3,05	—	
NO. mäfsig	3,05	—	Bewölkt.
NO. gen O. windig	3,13	—	Schön und klar.
NO. starker Wind	3,09	—	
NO. gen O. mäfsig	2,90	—	Schön.
NO. gen O. mäfsig	3,04	—	180 Meilen südwestlich von Ferro.
N. schwach	3,00	—	Sonnig.
NO. schwach	2,97	—	Hell.
NO. mäfsig	2,88	—	Mittwegs zwischen Lissabon u. Madeira.

Der Kohlensäuregehalt der Seeluft scheint nicht solchen Schwankungen unterworfen zu sein und ist ziemlich derselbe unter verschiedenen Breitegraden und den verschiedenen Jahreszeiten. Aus Saussure's und Boussingault's Beobachtungen ergiebt sich, dafs die Landluft in der Nacht etwas mehr Kohlensäure enthält, als am Tage, und zwar im Verhältnifs von 100 zu 92; in der Seeluft dagegen findet kein solcher Unterschied in der Tag- und Nachtluft statt, wie die nachstehende Tabelle (III) zeigt :

Tabelle III.

Nr. des Versuches	Tag	Nr. des Versuches	Nacht
1	2,87	2	2,99
3	3,14	4	3,26
5	3,17	6	3,12
7	3,17	8	3,01
9	3,16	11	3,10
10	3,11	13	3,03
12	2,94	15	2,75
14	2,92	19	2,94
16	2,85	21	3,24
17	2,90	24	2,83
18	3,04	25	2,94
20	3,08	27	2,95
22	2,96	28	2,99
23	3,02	31	2,82
29	2,89	32	2,70
30	2,85	34	3,05
36	3,02	35	3,07
37	2,94	43	2,90
39	3,05	45	3,00
40	3,05	46	2,97
41	3,13		
42	3,09		
44	3,04		
47	2,88		

Mittel :

Tag	Nacht
3,011	2,993.

Die Nichtübereinstimmung dieser Resultate mit denen Lewy's rührt jedenfalls von der Verschiedenheit der Be-

stimmungsmethoden her. Lewy machte seine Analysen in Regnault's Eudiometer, in welchem, wie bekannt, das Volum des Gases während der Dauer des Versuches constant gehalten wird und die statthabenden Veränderungen durch die Unterschiede der Quecksilberhöhen in den zwei Röhren bestimmt worden. Frankland hat schon darauf aufmerksam gemacht, dafs eine Volumveränderung, welche im Bunsen'schen Eudiometer beträchtlich erscheint, in dem Instrumente von Regnault nur durch einen kleinen Zahlenwerth dargestellt wird*). Deutlich zu ersehen ist dieses aus der folgenden Bestimmung der Kohlensäure in der Luft von Havre, welchen Versuch Lewy in Bogota 2645 Meter über dem Meere ausführte**).

	Röhre bis zum Platindraht	Grofse Röhre (offen)	Temp. des Wassers	Temp. des Barom.	Barom. M.
Angewandte Luft (feucht)	440,00 MM.	226,92	15°,65	15°,5	0,5609
Nach Absorption d. Kohlensäure(feucht)	444,00 —	226,90	15°,65	15°,5	0,5608

10000 Volumina Luft enthalten 3,586 Vol. Kohlensäure.

Nimmt man an, dafs in der ersten Ablesung ein Fehler von $^1/_{20}$ Millimeter gemacht worden und der corrigirte Druck daher 334,67 MM. statt des wirklichen 334,58 gewesen wäre, so würde die Kohlensäure 5,996 Vol. betragen haben, statt der gefundenen 3,586 Vol., also ein Unterschied von 1,41 Vol. in 10000 Vol. Luft. Den gröfsten Unterschied, welchen Lewy in der Tag- und der Nachtluft über der See fand, ist 2,074 Vol. in 10000 Vol. Luft.

Ferner ist hier noch darauf aufmerksam zu machen, dafs Lewy seine Analysen erst 18 Monate, nachdem er die Luft aufgesammelt hatte, ausführte; er nahm dabei, auf eigene Versuche sich stützend, an, dafs die in den Röhren enthaltene Luft während dieser Zeit keine Veränderung erleide.

*) Journ. chem. soc. VI, 199; diese Annalen LXXXVIII, 84.

**) A. a. O. 190.

Regnault*) hat aber später nachgewiesen, dafs die Kohlensäure zum Theil vom Glas absorbirt wird und man dieses Gas nicht mehr mit Genauigkeit bestimmen kann, wenn die Luft längere Zeit in Glasröhren eingeschlossen war.

Aus meinen Versuchen geht, wie ich glaube, unzweifelhaft hervor, dafs das Meer nicht dazu beiträgt, den Kohlensäuregehalt der Luft zu vergröfsern, sondern dafs im Gegentheil die Seeluft weniger Kohlensäure enthält, als die Landluft, indem das Wasser Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, aber nicht in dem Mafse, wie die älteren Versuche von Vogel und Krüger vermuthen liefsen.

Die Seeluft enthält im Durchschnitt 3 Vol. Kohlensäure in 10000 Raumtheilen; dieses Verhältnifs ist nahezu constant in verschiedenen Breitegraden, sowie auch zu verschiedenen Jahreszeiten, und dasselbe unterliegt keinen bemerklichen täglichen Schwankungen.

Ueber den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre im tropischen Brasilien;
von *Demselben.*

Die nachstehenden Bestimmungen wurden in Para gemacht. Diese Stadt ist der wichtigste Hafenplatz an den Mündungen des Amazonenstromes, und liegt 80 englische Meilen von der See entfernt an dem Flufsarme Gram-Para in 1°27′ südlicher Breite und 48°28′ westlicher Länge am Rande eines ausgedehnten Urwaldes, welcher sich bis zur Seeküste erstreckt und über welchen während des gröfsten Theils des Jahres die Passatwinde wehen. Die Bestimmungen wurden mittelst Pettenkofer's Methode ausgeführt; aber da Oxalsäure-Lösungen sich im tropischen Klima Para's sehr rasch zersetzen, so wurde an deren Stelle verdünnte Salzsäure angewendet.

*) Ann. chim. phys. [3] XXXVI, 392

	1866 April	Stunde	Barometer	Temperatur trock.	Temperatur feucht	Wind	Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft		
1	3.	4·20 NM.	762,0	23,4	23,1	Ueberwölkt u. schwach windig.	3,19	3,14	In den 6 vorhergehenden Stunden regnete es heftig mit wenig Unterbrechung.
2	4.	3·0 NM.	761,4	29,0	27,5	Trübe, wenig Wind.	3,44	3,35	Unmittelbar vor einem Gewitter.
3	16.	11 20 VM.	766,0	30,1	26,2	NO. schwache Brise.	3,47	—	In d. vorhergehenden Nacht stark. Regen. Bewölkt.
4	16.	3·45 NM.	763,5	25,6	24,7	NO. schwache Brise.	3,22	3,13	Nach 1½ stündigem heftigem Regen.
5	18.	9·25 VM.	766,0	27,2	25,0	NO. wenig Wind.	3,27	3,12	Trübe.
6	18.	3·5 NM.	763,5	25,9	25,3		3,22	—	Nach Regen.
7	19.	2·30 NM.	762,5	28,9	25,6	NO. gen O. Windig.	3,30	3,12	Sonnig.
8	21.	12·50 NM.	764,0	33,3	26,6	NO. schwache Brise.	3,41	3,28	Schön.
9	23.	1·20 NM.	764,5	28,3	25,9	NO. schwache Brise.	3,12	3,27	Schön und sonnig.
10	24.	2·35 NM.	764,0	32,3	25,6	NO. schwache Brise.	3,16	3,48	Klar.
11	Mai 4.	2·50 NM.	763,3	29,6	26,6	NNO. Windig.	3,32	—	Schön.
12	7.	3·30 NM.	762,0	26,9	24,6	Veränderlich.	3,07	3,14	Trübe.
13	12.	1·40 NM.	761,5	27,4	25,6	NNO. windig.	3,24	3,35	Trübe; gleich darauf Sturm und Regen.
14	18.	12·15 NM.	763,5	30,8	25,6	NNO. schwache Brise.	3,32	3,28	
15	21.	12·45 NM.	762,5	29,8	25,6	NO.	3,31	3,29	Schön und sonnig.
16	23.	11·45 NM.	764,5	32,2	27,2	Windig.	3,45	3,32	Bewölkt.
17	26.	1·0 NM.	764,5	31,7	25,0	Frische Brise.	3,49	3,30	Schön; wenig Regen während d. 3 vorhergeh. Tage.

Aus diesen 31 Versuchen geht hervor, dafs im April und Mai 1866 die Luft des tropischen Brasiliens im Mittel in 10000 Theilen 3,28 Raumtheile Kohlensäure enthielt; eine Menge, welche beträchtlich kleiner ist, als der Mittelwerth (4 in 10000) für die Landluft Europa's. Diese Verschiedenheit ist jedenfalls zum gröfsten Theile der vereinten Wirkung der tropischen Regen und der üppigen Vegetation zuzuschreiben, welche das Gas schnell aus der Luft entfernen. Dafs durch Regen der Kohlensäuregehalt der Luft verkleinert wird, geht schon aus den Versuchen von Saussure und Boussingault hervor. Die Regenmenge, welche in Para jährlich fällt, ist sehr beträchtlich und beträgt nahezu 3 Meter, von welchen ungefähr $^1/_3$ während der Monate März, April und Mai fällt. Die von mir ausgeführten Bestimmungen haben ein besonderes Interesse gerade dadurch, dafs sie in der Mitte der tropischen Regenzeit ausgeführt wurden.

Lewy hat schon früher eine Reihe von Bestimmungen des Gehalts an Kohlensäure in der Landluft der Tropen während der verschiedenen Jahreszeiten ausgeführt. Er fand, dafs die Luft in Bogota in Neu-Granada im Mittel in 10000 Raumtheilen enthält:

Während der Regenzeit	3,822 Vol. CO_2.
„ „ trockenen Jahreszeit	4,573 Vol. CO_2.

Ueber eine Synthese des zweifach-äthylirten Toluens;

von *Lippmann* und *Louguinine* *).

Nachdem es Fittig mittelst seiner schönen Methode der Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe gelungen war,

*) Compt. rend. LXV, 849.

ein höheres Homologe des Cymens, das Amyl-Phenyl, darzustellen, erschien es uns von Interesse, eine neue Methode zur Vervollständigung der Realisation der möglichen Isomerieen in der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe aufzufinden, und zugleich ein Anzeichen, und wäre es auch nur ein negatives, bezüglich der Constitution des Radicals Amyl zu erhalten. Wir haben in dieser Absicht das Chlorobenzol auf Zinkäthyl einwirken lassen. In dem speciellen Falle, welchen wir in der vorliegenden Mittheilung besprechen, ist es uns gelungen, einen mit dem von Fittig dargestellten Körper isomeren zu erhalten, und wir glauben aufserdem ein allgemeines Verfahren angeben zu können, welches anwendbar ist für die Darstellung einer ganzen Gruppe von Körpern, die mit dem hier zu beschreibenden isomer oder homolog sind. Die Reaction, welche diesen neuen Körper entstehen läfst, ist die folgende :

$$\underset{\text{Chlorobenzol}}{C_6H_5 . C\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\H\end{matrix}\right.} + Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. = \underset{\text{2-fach äthyl. Toluen.}}{C_6H_5 . C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.} + ZnCl_2.$$

Durch Anwendung von Zinkmethyl oder Zinkamyl an der Stelle des Zinkäthyls kann man offenbar Verbindungen erhalten, welche mit den jetzt zu beschreibenden homolog sind. Die Anwendung desselben Verfahrens auf das zweifach-gechlorte Xylen wird Körper geben, welche mit den eben angezeigten isomer, aber nicht identisch sind.

Wir haben damit begonnen, die Bedingungen der Reaction zu untersuchen, indem wir kleine Mengen Chlorobenzol und Zinkäthyl auf einander einwirken liefsen, welche nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt waren. Die Reaction war unter diesen Umständen so heftig, dafs wir uns genöthigt sahen, sie durch Auflösen des Chlorobenzols sowohl als auch des Zinkäthyls in beträchtlich viel (dem 4- bis 5fachen Gewichte von dem des Chlorobenzols und des Zinkäthyls)

reinen Benzins zu mäfsigen. Das in dem Benzin gelöste Chlorobenzol wurde in einen Kolben gebracht und mit einer Kältemischung aus Eis und Salz umgeben. Das gleichfalls in Benzin gelöste Zinkäthyl wurde in kleinen Portionen zugesetzt, so dafs die Reaction nicht zu heftig wurde. Wir haben in solcher Weise überschüssig viel Zinkäthyl zugesetzt, im Vergleiche zu der von der Theorie geforderten Menge, um sicher zu sein, dafs das Chlorobenzol vollständig umgewandelt sei. — Nach beendigter Einwirkung enthielt der Kolben eine weifse feste Masse, welche von Benzin und von einer Flüssigkeit, die einen von dem des Benzins verschiedenen Geruch besafs, durchtränkt war. Zur Trennung der Flüssigkeit von der festen Masse wurde der Inhalt des Ballons mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, zur Lösung des Chlorzinks und des (von Spuren Feuchtigkeit herrührenden) Zinkoxydes. Die sich dann von dem wässerigen Theile abscheidende ölige Schichte besteht aus einem Gemische von Benzin und unserem Kohlenwasserstoff. Nach dem Entwässern mittelst geschmolzenen Chlorcalciums wurde der gröfste Theil des Benzins durch Abdestilliren im Wasserbade abgeschieden. Durch Destilliren der rückständigen Flüssigkeit über Natrium konnten wir die darin noch enthaltenen sauerstoffhaltigen Substanzen grofsentheils zerstören. — Die fractionirte Destillation ergab uns eine erhebliche Menge Flüssigkeit, welche zwischen 180 und 185° überging; die Analyse derselben ergab folgende Resultate :

	Gefunden				Berechnet f. $C_{11}H_{16}$
C	87,4	87,6	87,4	87,7	89,1
H	10,9	11,0	11,1	11,1	10,8

Wir hatten offenbar noch nicht eine genügend reine Substanz. Dafs der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde, läfst sich aus der Anwesenheit sauerstoff- oder chlor-

haltiger Substanzen erklären, welche durch die Destillation der Flüssigkeit über Natrium nicht entfernt werden konnten. Um unsere Verbindung vollkommen zu reinigen, haben wir sie 3 bis 4 Tage lang mit Natrium in geschlossener Röhre auf 200° erhitzt, unter Erneuerung des Natriums, bis dieses gänzlich unverändert blieb. Nach dieser Operation ging die Flüssigkeit zwischen 175 und 180° über. Der gröfste Theil der Flüssigkeit wurde bei 178° aufgesammelt und ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen :

	Gefunden		Berechnet f. $C_{11}H_{16}$
C	88,9	88,7	89,1
H	10,9	11,0	10,8

Diese Zahlen führen uns zu der Formel $C_{11}H_{16}$. Zur Bestätigung derselben haben wir die Dampfdichte der bei 178° übergehenden Flüssigkeit bestimmt; sie wurde = 5,1107 gefunden, während die theoretische Dampfdichte sich zu 5,1245 berechnet.

Der von uns erhaltene Körper ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, specifisch leichter als Wasser; das spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8751. Wir haben diesen Körper als *Toluen-Diäthyl* benannt, weil seine Bildungsweise uns zeigt, dafs er Toluen (Methyl-Phenyl) ist, in welchem 2 At. Wasserstoff des Methyls durch 2 At. Aethyl ersetzt sind. Der Siedepunkt von Fittig's Amyl-Phenyl (193°) differirt von dem des Toluen-Diäthyls um 15°. Eine so grofse Differenz der Siedepunkte dieser beiden Körper läfst uns schliefsen, dafs die letzteren isomer und nicht identisch sind. Wir schliefsen daraus auch, dafs die Constitution des gewöhnlichen Amyls von der der Gruppe $C\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{cases}$ verschieden ist, welche mit dem Phenyl in dem von uns beschriebenen Körper vereinigt ist. Ein von uns angestellter Versuch, unser

Verfahren auf die fette Reihe in der Art anzuwenden, dafs wir das Zinkäthyl auf das gechlorte Chloräthyl (welches nach Beilstein's Untersuchungen mit dem Aethylidenchlorür identisch ist) einwirken liefsen, ergab uns nicht den Kohlenwasserstoff C_6H_{14}, Hexylwasserstoff oder ein Isomeres, dessen Bildung vorauszusehen gewesen wäre, sondern nur Gase, namentlich Aethylen.

Diese Untersuchungen, welche wir fortzusetzen gedenken, sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber einen, dem Aethylen entsprechenden Kohlenwasserstoff aus Hexylidenchlorür;

von *A. Geibel* und *H. L. Buff.*

(Vorläufige Mittheilung von H. L. Buff.)

Man kennt bekanntlich zwei Verbindungen der Formel $C_2H_4Cl_2$, Aethylenchlorür $ClH_2C\text{-}CH_2Cl$ und Aethylidenchlorür $H_3C\text{-}CHCl_2$. Letzteres giebt, wie Tollens*) kürzlich gelehrt hat, bei der Behandlung mit Natrium nicht das von ihm erwartete hypothetische Aethyliden, sondern Aethylen. Dieses ist verständlich, wenn diesem Kohlenwasserstoff die Formel $H_3C\text{-}CH$ zukommt :

$$H_3C\text{-}CHCl_2 + 2\,Na = 2\,NaCl + H_3C\text{-}CH.$$

Aethylidenchlorür entsteht, wenn Chlor auf Chloräthyl $CH_3\text{-}CH_2Cl$, einwirkt, indem hierbei das zweite Chloratom ein Atom Wasserstoff an demjenigen Kohlenstoffatom ersetzt, welches schon ein Chloratom gebunden enthält.

Man konnte erwarten, dafs die bei der Einwirkung von

*) Diese Annalen CXXXVII, 311.

Chlor auf die gesättigten normal-homologen Kohlenwasserstoffe entstehenden zweifach-gechlorten Verbindungen die beiden Atome ebenfalls an ein und demselben *äufseren* Kohlenstoffatome enthalten würden, und wenn dieses der Fall, dann mufsten diese Haloïdäther bei der Behandlung mit Natrium Kohlenwasserstoffe geben, welche normal-homolog mit Aethylen sind, die von Stufe zu Stufe die Gruppe GH_2 einmal mehr oder weniger enthalten, und welche als Endglieder der Kette H_3G und GH enthalten.

Das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen dieser Art ist bis jetzt noch nicht festgestellt gewesen.

Wir haben *wahrscheinlich* einen solchen Kohlenwasserstoff bei der Einwirkung von Natrium auf zweifach-gechlortes Hexylhydrür (Hexylidenchlorür) erhalten. — Bringt man Natrium zu Hexylidenchlorür, so tritt bei etwa 90° heftige Einwirkung ein; man setzt daher das Metall nur nach und nach und in kleinen Mengen zu dem Haloïdäther; hierbei entstehen Chlornatrium und eine gallertförmige Masse, wie es scheint eine Natriumverbindung des Kohlenwasserstoffs. Man erhitzt stärker und destillirt das gebildete Hexylen und unzersetzten Aether ab. Den flüchtigeren Kohlenwasserstoff trennt man durch Destillation vom Aether, läfst hierauf wieder Natrium einwirken und fährt so fort, bis nur noch eine geringe Menge Haloïdäther unzersetzt vorhanden ist.

66 Grm. Hexylidenchlorür von 160 bis 175 Siedep. gaben 18 Grm. Hexylen und 7 Grm. Rückstand. — 70 Grm. Hexylidenchlorür von 175 bis 190° Siedep. und die 7 Grm. Rückstand vom 1. Versuche gaben 17,5 Grm. Hexyliden und 8 Grm. Rückstand.

Der Rückstand besteht nur zum Theile aus unverändertem Hexylidenchlorür; nehmen wir jedoch an, dafs er ausschliefslich daraus bestehe, so würden beim 1. Versuche 59 Grm. des Haloïdäthers zersetzt sein; diesen entsprechen fast 32 Grm. Hexylen, wonach also etwas mehr als 56 pC. der berechneten Menge erhalten worden sind. Es tritt das-

selbe hiernach nicht als untergeordnetes Nebenproduct bei der Zersetzung auf. Bei derselben entwickeln sich aufserdem brennbare Gase und Chlorwasserstoff; das gebildete Chlornatrium ist durch beigemengte Kohle schwarz gefärbt und der Rückstand giebt mit Wasser eine stark alkalische Lauge.

Der gröfste Theil des erhaltenen Kohlenwasserstoffs siedete von 68 bis 71°; geringere Mengen siedeten von 58 bis 68° und von 71 bis 87°.

Das spec. Gewicht des zwischen 68 und 71° siedenden Kohlenwasserstoffs wurde bei 0° zu 0,702 bestimmt.

0,1276 Grm. desselben gaben bei der Verbrennung 0,3999 $ЄΘ_2$ = 0,1090 = 85,42 pC. Kohlenstoff, und 0,164 $H_2Θ$ = 0,0182 = 14,28 pC. Wasserstoff.

Für $Є_6H_{12}$ berechnen sich 85,72 pC. Є und 14,28 pC. H.

Der Kohlenwasserstoff verband sich unter Zischen mit Brom zu einer schweren wasserhellen Flüssigkeit. Während 24 Stunden im zugeschmolzenen Glasrohre mit überschüssiger rauchender Salzsäure auf 160° erhitzt wurde er fast vollständig in ein Chlorür übergeführt. Dasselbe siedete von 125 bis 130°; sein spec. Gewicht wurde bei 23° zu 0,892 bestimmt.

0,1924 Grm. desselben gaben 0,227 AgCl = 0,05615 = 29,1 pC. Chlor.

Die Formel $Є_6H_{12}$,HCl verlangt 29,4 pC. Cl.

Durch 12stündiges Erhitzen des Chlorürs mit Bleiacetat und Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 160° wurde Hexylacetat erhalten. Es bildete sich hierbei keine Spur Hexylen.

Chlorhexyl *) aus Caproylwasserstoff siedet zwischen 125 und 128°, und besitzt bei 16° das spec. Gewicht 0,892. Dasselbe erleidet mit anderen Substanzen leicht doppelte Zersetzung. Unser Chlorwasserstoff-Hexylen *scheint* damit identisch zu sein; dieses mufs durch die weitere Untersuchung jedoch noch bestimmter festgestellt werden.

---

*) Pelouze und Cahours, diese Annalen CXXVII, 190.

Da wegen Ortsveränderung des Einen von uns die weitere gemeinschaftliche Arbeit unthunlich wird, haben wir die weitere Untersuchung in der Art getheilt, dafs der Berichterstatter die nähere Untersuchung des vorliegenden Hexylens ausführen wird, während Herr A. Geibel untersuchen wird, ob das Hexylen, welches Pelouze u. Cahours (a. a. O.) bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chlorhexyl (einfach-gechlortes Hexylhydrür) erhalten haben, ebenfalls normal-homolog mit Aethylen ist, ob es sich also in den normalen Caproylalkohol überführen läfst. Wenn unser Chlorwasserstoff-Hexylen identisch mit Chlorhexyl ist, läfst sich, bei der Annahme, dafs Kohlenstoff nur bi- und quadrivalent auftreten könne, erwarten, dafs das Hexylen aus Hexylidenchlorür und aus Chlorhexyl identisch sein werden.

Man hat nämlich :

$$\underset{\text{Hexylidenchlorür}}{\Theta_5H_{11}\text{-}\Theta HCl_2} = Cl_2 + \underset{\text{Hexylen}}{\Theta_5H_{11}\text{-}\Theta H}$$

$$\underset{\text{Hexylen}}{\Theta_5H_{11}\text{-}\Theta H} + HCl = \underset{\text{Hexylchlorür}}{\Theta_5H_{11}\text{-}\Theta H_2Cl}$$

$$\Theta_5H_{11}\text{-}\Theta H_2Cl = HCl + \Theta_5H_{11}\text{-}\Theta H.$$

Die Fortsetzung dieser Untersuchung wird ergeben, ob die nach der Theorie zu erwartenden Resultate erhalten werden.

Ueber das Benzylbromür;

von *Ch. Lauth* und *E. Grimaux* *).

Wir haben**), wie auch Fittig und Kekulé, gezeigt, dafs das durch Behandlung des Toluens mit Brom erhaltene gebromte Toluen der Einwirkung des essigsauren Kaliums,

*) Bulletin de la Société chimique de Paris VII, 108.

**) Daselbst V, 347.

des Ammoniaks, der alkoholischen Kalilösung und selbst des schmelzenden Kali's widersteht. Es zeigt also keine von den Eigenschaften eines Bromwasserstoffsäure-Aethers. Kekulé hat das Benzylbromür durch Behandlung des Benzylalkohols mit Bromwasserstoffsäure dargestellt und die tief gehenden Verschiedenheiten angegeben, welche diese beiden Verbindungen von einander trennen. Nach seiner Theorie erklärt sich diese Isomerie in folgender Weise :

C_6H_4Br, CH_3	C_6H_5, CH_2Br
gebromtes Toluen	Benzylbromür.

Da Beilstein seinerseits angegeben hatte, dafs bei der Behandlung des Toluens mit Chlor man das Chlor in die Hauptkette einführt, wenn man in der Kälte, und in die Seitenkette, wenn man in der Siedehitze operirt, so bot es Interesse, das Benzylbromür lediglich durch die Einwirkung des Broms auf das Toluen darzustellen.

Diefs gelingt, wenn man Bromdämpfe zu Toluendämpfen treten läfst; durch Rectification scheidet man zunächst den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoff ab, und der gröfsere Theil des Productes geht dann zwischen 195 und 205° über. Kekulé giebt den Siedepunkt des Benzylbromürs als bei 202° liegend an. Sammelt man die zwischen 200 und 204° übergehenden Portionen besonders auf, so hat man Benzylbromür. In der That giebt dieses Product bei dem Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium unter Ausscheidung von Bromkalium essigsaures Benzyl; die Reaction geht sehr leicht und rascher als mit dem Benzylchlorür vor sich. Wie dieses giebt auch es bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme Benzoylwasserstoff.

Bei dieser Bildung des Benzylbromürs entsteht das mit ihm isomere gebromte Toluen nicht; dieses siedet bei 181°, und zwischen 170 und 195° gehen nur wenige Tropfen über.

Ebenso haben wir bei der Darstellung des Benzylchlorürs die Bildung des gechlorten Toluens C_6H_4Cl, CH_3, welches bei 158⁰ destillirt, nicht beobachtet. Beilstein's Ansichten haben somit Bestätigung gefunden.

Wir beabsichtigen, die Einwirkung zu untersuchen, welche das Chlor auf das Xylen (Dimethylphenyl) und das Cumen des Steinkohlentheers (Trimethylphenyl) in der Hitze ausübt, um die entsprechenden Alkohole und ihre Derivate darzustellen.

Ueber die chlorhaltigen Derivate des Xylens;

von *Denselben* *).

Wir haben vor einiger Zeit **) die leichte Umwandlung des Toluens zu Benzylchlorür, durch Einwirkung des Chlors auf die Dämpfe des Kohlenwasserstoffs, kennen gelehrt. Da dieses Verfahren ein allgemeiner anwendbares zu sein versprach, so haben wir es auf das höhere Homologe des Toluens, das Xylen oder Dimethylphenyl $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ angewendet. — Das Xylen, welches zu diesen Untersuchungen diente und das wir Herrn Coupier verdanken, war ganz rein; es destillirte bis zum letzten Tropfen zwischen 137 und 139°.

Einfach-gechlortes Xylen, C_8H_9Cl. — Leitet man einige Stunden lang einen Strom von Chlorgas in Xylendampf, so beobachtet man eine reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und man erhält ein, die Augen heftig reizendes Product, welches sehr oft wiederholt der fractionirten

*) Bulletin de la société chimique de Paris VII, 233.

**) Diese Annalen CXLIII, 79.

Destillation unterworfen wurde. Die zwischen 190 und 195° aufgesammelte Flüssigkeit wurde analysirt und ergab Zahlen, welche der Formel C_8H_9Cl entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
C	68,39	68,32
H	6,32	6,40
Cl	—	25,28
		100,00.

Diese Verbindung siedet zwischen 190 und 195°; das Thermometer hält sich bei 192° eine Zeit lang constant. Doch enthalten auch die zwischen 195 und 200° übergegangenen Portionen eine erhebliche Menge davon. Sie ist klar, farblos, die Augen heftig reizend. Sie fällt schon in der Kälte eine Lösung von salpetersaurem Silber; wird sie mit essigsaurem Silber im Kochen erhalten, so bilden sich Chlorsilber und eine angenehm, ähnlich wie essigsaures Benzyl riechende Flüssigkeit, welche das essigsaure Tolyl zu sein scheint.

Erhitzt man sie eine Stunde lang mit $^1/_2$ Mol. salpetersaurem Blei und dem 6- bis 7fachen Gewichte Wasser, so wandelt sie sich zu einer Flüssigkeit um, welche an Bittermandelöl und Zimmtöl erinnernd riecht, sich mit zweifach-schwefligsaurem Natrium verbindet und, gereinigt, bei 200° destillirt. Diese ist offenbar das Tolylaldehyd, C_8H_8O, welches nach Cannizzaro bei 202° siedet.

Diese Reactionen characterisiren das einfach-gechlorte Derivat des Xylens als den Chlorwasserstoffsäure-Aether des Tolylalkohols, was an die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}\right.$ erinnert.

Das Chlor wirkt somit auf das Xylen in Dampfform entsprechend ein, wie auf das Toluen, unter Bildung des Chlorwasserstoffsäure-Aethers des entsprechenden Alkohols. Wir haben die Untersuchung der Reactionen des einfach-gechlorten Xylens nicht weiter verfolgt, da die hauptsächlichsten

Tolylverbindungen bereits von Cannizzaro beschrieben sind. Es wird mehr Interesse bieten, diese Reaction auf das Cumen aus Steinkohlentheer oder Trimethylphenyl in Anwendung zu bringen, da der Alkohol $C_9H_{12}O$ und seine Derivate noch unbekannt sind. Wir beabsichtigen, diese Untersuchung auszuführen.

Zweifach-gechlortes Xylen, $C_8H_8Cl_2$. — Die zwischen 230 und 260° überdestillirenden Portionen des rohen gechlorten Xylens, und namentlich die bei der höchsten Temperatur übergegangenen Producte, lassen eine feste Substanz sich ausscheiden. Am Ende der Operation tritt theilweise Zersetzung, Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Ausscheidung von Kohle ein. Um die feste Substanz zu erhalten, mufs man die von 10 zu 10° übergehenden Producte gesondert aufsammeln. Die zwischen 230 und 240° und die zwischen 240 und 250° übergegangenen Portionen mufs man in eine Kältemischung bringen, um die Krystalle sich ausscheiden zu lassen. Man reinigt die feste Substanz durch Abfiltriren und Auspressen, und erhält auf diese Art weifse, stark und reizend riechende Blättchen. Bei langsamem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung scheidet sich diese Substanz in sehr schönen Krystallen aus, welche nach der Analyse derselben zweifach-gechlortes Xylen, $C_8H_8Cl_2$, sind.

	Gefunden	Berechnet
C	54,45	54,85
H	4,95	4,57
Cl	—	40,58
		100,00

Das zweifach-gechlorte Xylen krystallisirt bei rascherer Ausscheidung aus einer alkoholischen Lösung in rhombischen Blättchen oder dünnen Tafeln. Löst man es in einer grofsen Menge Aether oder in einer Mischung von Aether und Alkohol, und überläfst die Lösung in einem langhalsigen Kolben sehr langsamer Verdunstung, so erhält man prächtige durch-

sichtige, ziemlich grofse Krystalle. Es schmilzt bei 100⁰ und erstarrt bei dem Erkalten zu einer strahligen Masse. Es destillirt zwischen 240 und 245⁰, wobei es sich grofsentheils zersetzt.

Wir hatten diesen Körper noch nicht in hinlänglicher Menge zur Verfügung, um seine Reactionen zu untersuchen und bestimmen zu können, welche Formel ihm beizulegen ist. Theoretisch lassen sich vier isomere Derivate von der Formel des zweifach-gechlorten Xylens vorhersehen (Kekulé) :

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \quad C_6H_3Cl\begin{cases}CH_2Cl\\CH_3\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}CHCl_2\\CH_3\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$$

Ueber die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure;

von *A. Gautier* *).

In zwei früher gemachten Mittheilungen **) habe ich die Jodwasserstoffsäure- und die Bromwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure, und die Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure-Verbindungen mehrerer Nitrile von Säuren der fetten Reihe beschrieben, welche unter sich und von der Cyanwasserstoffsäure um n CH_2 differiren. Es ist mir seitdem gelungen, die Ausnahme zu beseitigen, welche die Cyanwasserstoffsäure noch bot, deren Chlorwasserstoffsäure-Verbindung noch nicht erhalten worden

---

*) Compt. rend. LXV, 410.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 36 und CXLII, 289. *D. R.*

war. Die Beschreibung dieser Verbindung macht den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung aus.

Läfst man trockene Chlorwasserstoffsäure durch wasserfreie Cyanwasserstoffsäure streichen, welche bei — 10° erhalten wird, so löst sich ein grofser Theil der ersteren auf; ist die Flüssigkeit damit gesättigt und nimmt man sie aus der Kältemischung, so kann man sich durch verschiedene Mittel, durch die Destillation z. B., davon überzeugen, dafs sich noch keine Verbindung gebildet hat. Verschliefst man dann den Kolben sehr fest, erhitzt ihn auf 35 oder 40° und läfst ihn dann wiederum erkalten, so tritt in einem gewissen Augenblick eine lebhafte Einwirkung ein : die Flüssigkeit erhitzt sich beträchtlich und eine weifse krystallinische Masse bildet sich in ihr; diefs ist die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure. Durch mehrmalige Wiederholung derselben Operation kann man den gröfseren Theil der Cyanwasserstoffsäure in die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung überführen.

Es ist bemerkenswerth, dafs die Verbindung der beiden Körper um so leichter stattfindet, je frischer die Cyanwasserstoffsäure dargestellt ist. Beide Körper in Dampfform schienen nicht auf einander einzuwirken.

Um die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung rein und trocken zu erhalten, bringt man sie zuerst auf 40 bis 50° in dem offenen Kolben, in welchem sie sich gebildet hat, pulvert sie dann rasch in trockener Luft, und setzt sie einige Minuten im leeren Raume derselben Temperatur aus. So behandelt ergab sie bei der Analyse die folgenden Resultate :

	Gefunden		Berechnet
	a	*b*	f. $\mathrm{CH_2NCl}$
C	18,17	—	18,85
H	3,61	—	3,15
N	21,99	21,05	22,05
Cl	55,45	54,7	55,90

a frisch bereitetes, *b* nicht frisch bereitetes Präparat.

Die Formel dieser Verbindung ist also $CNH_2Cl = CNH + HCl$. Ihr äufserst grofses Bestreben, Feuchtigkeit anzuziehen, und ihre grofse Neigung, in trockener Luft zu zerfallen, erklären die Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen.

Das Chlor mufs nach dem Verfahren von Carius bestimmt werden, in der Art, dafs man das Cyan mittelst eines Gemisches von Salpetersäure, zweifach-chromsaurem Kali und salpetersaurem Silber in einer zugeschmolzenen Röhre bei 200° vollständig zerstört.

Die Verbindung ist ein weifser krystallinischer Körper, geruchlos, salzig und sauer schmeckend, in Wasser, wasserfreiem Alkohol und Essigsäurehydrat löslich, aber in jedem dieser Lösungsmittel sich rasch verändernd. In den ersten Augenblicken ihrer Lösung in Wasser, und wenn sie unter sorgfältigem Ausschlusse feuchter Luft frisch dargestellt ist, verhält sie sich gegen Reagenspapiere neutral. Sie ist vollkommen unlöslich in Aether, und sehr hygroscopisch.

Bei dem Erhitzen schmilzt sie theilweise und verflüchtigt sie sich fast sofort nach Art des Salmiaks ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Aber ein Theil zersetzt sich vollständig unter Bildung von Producten, welche nach Cyan und Chlorwasserstoffsäure riechen.

Im trockenen leeren Raum spaltet sie sich allmälig und verschwindet sie nach Verlauf einiger Tage.

In Wasser gelöst zersetzt sich die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure fast sofort unter Temperaturerhöhung zu Chlorammonium und Ameisensäure gemäfs der Gleichung :

$$N\left\{\begin{matrix} CH''' \\ H \\ Cl \end{matrix}\right. + 2H_2O = N\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Zugleich scheidet sich ein Theil der beiden Körper aus, aus welchen die Verbindung sich zusammensetzte, was man

leicht nachweisen kann, entweder indem man die flüchtigsten Antheile der Flüssigkeit für sich aufsammelt, oder indem man zu der Flüssigkeit salpetersaures Silber setzt, wo sich in Folge der Bildung von Cyansilber ein gröfseres Gewicht Niederschlag bildet, als dem Chlorgehalt entspricht. (Das Gewicht des Niederschlags entspräche, wenn derselbe als Chlorsilber in Rechnung genommen wird, 61,91 pC. Chlor, während die Verbindung nur 55,90 pC. Chlor entspricht.)

Absoluter Alkohol bewirkt bei 30° eine sehr lebhafte und vollständige Einwirkung. Es bildet sich das Chlorür einer neuen, 2 At. Stickstoff enthaltenden Base, welche wir sehr bald eingehender besprechen werden.

Die Monohydrate der Mineralsäuren wirken auf die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure wie auf die des Ammoniaks ein; sie machen Nichts Anderes als Chlorwasserstoffsäure frei. Die Schwefelsäure giebt in solcher Weise einen farblosen syrupartigen, schwierig krystallisirbaren, sehr zerfliefslichen Körper, welcher die allgemeinen Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung besitzt und wie diese sich in absolutem Alkohol verändert; aber dieser Körper ist noch nicht im Zustande genügender Reinheit erhalten worden, so dafs die Resultate der Analyse desselben hier angegeben werden könnten.

Das Essigsäure-Monohydrat löst die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure zunächst unter Temperaturerniedrigung; wenn man jedoch diese Lösung auf 50 oder 60° erhitzt, so tritt eine lebhafte Reaction ein; die Chlorwasserstoffsäure wird ausgetrieben und es bildet sich ohne Zweifel die entsprechende Essigsäure-Verbindung; aber dieser Körper erleidet, wenn er zur Verjagung der überschüssigen Essigsäure auf 150 bis 160° erhitzt wird, eine isomere Umwandlung und eine Spaltung, denn man erhält Flüssigkeiten, welche bei 160 bis 230° und darüber sieden

und die, durch fractionirte Destillation im leeren Raum und die Analyse, als Gemische von Formamid und Acetamid erkannt wurden. Es ist in der That :

$$3\,N\begin{cases}ĊH'''\\ Ċ_2H_3Ȯ\\ ȮH\end{cases} = N\begin{cases}ĊHȮ\\ H_2\end{cases} + N\begin{cases}Ċ_2H_3Ȯ\\ H_2\end{cases} + N\begin{cases}Ċ_2H_3Ȯ\\ Ċ_2H_3Ȯ\\ H\end{cases} + 2\,ĊȮ.$$

Essigsäure-Verbindung — Formamid — Acetamid — Diacetamid.

Die Entwickelung von Kohlenoxyd gegen 200° hin ist nachgewiesen worden.

Die Eigenschaft der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure, in allen ihren Lösungsmitteln sich so leicht und rasch zu zersetzen, hat es nicht erlaubt, die Salze dieser sonderbaren Säure durch doppelte Zersetzung zu erhalten. Doch liefsen wir auf ihre gut abgekühlte alkoholische Lösung Cyankalium einwirken, um eine Dicyanwasserstoffsäure oder vielmehr die Cyanwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure zu erhalten, und wir liefsen auch in alkoholischer Lösung essigsaures Kali einwirken, aber befriedigende Resultate sind noch nicht erhalten worden.

Das Chlor und das Brom wirken in der Wärme auf die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure durch Substitution verändernd ein und lassen Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure frei werden; es bilden sich ohne Zweifel Körper, welche den von Engler bereits beschriebenen Verbindungen des Propionitrils mit Brom und mit Brom und Chlor analog sind.

Trockenes Ammoniak wirkt in der Kälte sehr lebhaft auf diese Chlorwasserstoffsäure-Verbindung ein, gemäfs der Gleichung :

$$N\begin{cases}ĊH'''\\ H\\ Cl\end{cases} + 2\,NH_3 = ĊNH,\ NH_3 + NH_4Cl.$$

Wir haben eine ähnliche Reaction mit der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Propionitrils erhalten. Behandelt

man diesen Körper in der Kälte mit Ammoniakgas, so bilden sich Chlorammonium, und Aethylcyanür, welches sich weder in der Kälte noch in der Wärme mit dem Ammoniakgas vereinigen kann (wie wir uns direct überzeugt haben), wird frei:

$$N\begin{cases} Є_3H_5''' \\ H \\ Cl \end{cases} + NH_3 = NH_4Cl + NЄ_3H_5.$$

Der ersteren dieser Reactionen ist, in der Mineralchemie, die Ausscheidung des Zinkoxyds durch Ammoniak, welches sich mit ihm verbindet, vergleichbar; der letzteren die Ausscheidung des Silberoxyds durch dieselbe Base.

Kali giebt mit der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure ameisensaures Kali und Chlorkalium, und Ammoniak, aber kein Cyanür.

Eine alkoholische Lösung der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag, welchen wir aber niemals frei von einer beträchtlichen Menge Ammoniumplatinchlorid erhalten konnten.

Da es uns nicht gelang, die Salze der Cyanwasserstoffsäure mit Sauerstoffsäuren durch doppelte Zersetzung darzustellen, so versuchten wir, sie direct zu erhalten.

Das Schwefelsäure-Monohydrat mischt sich leicht in der Kälte mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure; aber nach einigen Tagen, bei 25 oder 30°, bräunt sich das Gemische, es verharzt sich, und bei dem Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Kohlensäure und schwefliger Säure. Man hat in der That:

$$SΘ_3, 2\,ΘH + NЄH = NH_3 + SΘ_2 + ЄΘ_2.$$

Das Essigsäure-Monohydrat wirkt in der Kälte, selbst im Verlauf mehrerer Monate, nicht auf die Cyanwasserstoffsäure ein. Erhitzt man dieses Gemische in einer zugeschmolzenen Röhre 6 bis 8 Stunden lang gegen 200°, so bilden sich Acetamid und Kohlenoxyd:

$$\mathrm{N\Theta H} + \mathrm{\Theta_2H_8\Theta,\ \Theta H} = \mathrm{N}\begin{cases}\mathrm{\Theta_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H_2}\end{cases} + \mathrm{\Theta\Theta}.$$

Zum Schlusse wollen wir noch bemerken, dafs das Chlorwasserstoffsäure-, das Bromwasserstoffsäure- und das Jodwasserstoffsäure-Gas auf die Cyanwasserstoffsäure wie auf die Nitrile in der angegebenen Ordnung mit zunehmender Lebhaftigkeit einwirken, während in der Mehrzahl der gewöhnlichen Reactionen sie in dieser Ordnung mit abnehmender chemischer Thätigkeit einwirken.

Diese Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Zur Abwehr;

von *Lothar Meyer.*

Im Octoberhefte dieser Annalen (Bd. CXLIV, S. 9) sagt Herr Prof. Butlerow: „Auch Lothar Meyer läfst sich, indem er seine Betrachtungen über die freie Affinität im Allgemeinen und die Isomerie der ungesättigten Derivate des Radicales $(C_2H_3)'''$ darlegt (diese Ann. Bd. CXXXIX, S. 286), offenbar durch dieselben Gedanken leiten, die ich einige Monate früher aussprach (Zeitschrift f. Chem. 1865, S. 634)."

Wer die angeführte Stelle nachsieht, wird finden, dafs ich dort die von einigen Chemikern beanstandete Annahme ungesättigter Affinitäten zu rechtfertigen suchte und dabei die aufgelösten Formeln der Verbindungen C_2H_3Cl benutzte. Mit der Aufstellung dieser Formeln habe ich weder beabsichtigt noch geglaubt, irgend etwas Neues zu liefern; noch weniger aber habe ich erwartet, dafs ich mich damit einer Prioritätsreclamation aussetzen würde. Zu einer solchen vermag ich Herrn Prof. Butlerow nicht die geringste Berechtigung zuzugestehen.

Jene und tausend andere Formeln sind die nothwendige und für jeden unbefangen denkenden Menschen, wie ich

glaube, selbstverständliche Consequenz der beiden Sätze, dafs der Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist, und dafs seine Atome und die aller übrigen Elemente in ihren Verbindungen sich kettenförmig an einander reihen. Beide Sätze sind eine Frucht der reichen Blüthe, zu welcher durch die rastlose Arbeit zahlreicher Forscher die organische Chemie sich entfaltete. Klar erkannt und ausgesprochen aber wurde bekanntlich der erste dieser Sätze zuerst und allein von A. Kekulé im Jahre 1857 (diese Ann. Bd. CIV, S. 129 ff.). Das Verdienst, den zweiten Satz gefunden zu haben, theilt Kekulé mit A. S. Couper (Phil. Mag. [4] 1858, Vol. XVI, p. 104 ff.). Ersterer aber hat durch die Verbindung beider Sätze, ihre consequente Durchführung und ausgedehnte Anwendung erst den Werth derselben in das rechte Licht gestellt und ihnen die allgemeine Anerkennung erworben, lange bevor Herr Prof. Butlerow die von den genannten Forschern erkannte Verkettung der Atome als Structur der Körper zu bezeichnen vorschlug.

Mit der Auffindung jener beiden Sätze waren die auf Grundlage derselben aufzustellenden Formeln aller möglichen (flüchtigen) Verbindungen gegeben. Die Aufstellung dieser Formeln war auf ein längst gelöstes Problem der Combinations-, Permutations- und Variationsrechnung zurückgeführt, dessen Anwendung auf concrete Fälle weder ungewöhnlichen Scharfsinn noch grofse erfinderische Begabung voraussetzt. Ob ein Chemiker die Reihe der Zeichen, welche die auf Grund jener beiden Sätze ermittelte Ordnung der Atome schematisch ausdrücken sollen, von links nach rechts, wie sonst in Europa üblich, oder wie die Hebräer von rechts nach links, oder gar chinesisch von oben nach unten schreiben will, ist lediglich Sache des Geschmacks und der Bequemlichkeit, mithin von sehr untergeordneter Bedeutung. Auf dergleichen das Wesen der Sache nicht verändernde

Dinge konnte nur so lange Werth gelegt werden, als man Formeln dieser Art benutzte ohne Kenntnifs des innersten Grundes, auf welchem die grofse Zweckmäfsigkeit derselben beruhte. Die Unkenntnifs dieses Grundes war die verborgene Triebfeder des wunderlichen Kampfes, der Jahrzehnte hindurch über den Werth chemischer Formeln geführt wurde.

Nachdem Kekulé diesen Grund klar zu Tage gelegt hat, ist der Kriegslärm verstummt, die chemischen Zeichen nnd Formeln sind in den ihnen gebührenden Rang zurückgetreten, den u. a. Berthelot in seiner „Chimie organique fondée sur la synthèse" (I. Introd. p. CXXIII.) treffend bezeichnet hat. Wer jetzt auf die Aeufserlichkeiten der Formeln noch grofsen Werth legt, der dürfte sich leicht dem Verdachte aussetzen, dafs er den Kern der Sache nicht völlig klar erkannt habe, oder die Form höher achte als den Inhalt. Wer aber durch Niederschreiben von Formeln dieser Art ein Eigenthumsrecht auf die denselben zu Grunde liegenden Sätze zu erwerben meint, der täuscht sich selbst und übersieht, dafs er, auch ohne es zu wissen und zu wollen, seine Hand ausstreckt nach fremdem Gut; dafs er Dinge als sein neu erworbenes Eigenthum beansprucht, welche durch eines Anderen Verdienst seit Jahren Gemeingut der Wissenschaft sind.

Gewifs ist es oft schwierig, in einem viele Jahre hindurch fortgeführten und gepflegten Gedankengange jeden Augenblick Fremdes und Eigenes zu sondern. Aber die Schwierigkeit entbindet nicht von der Verpflichtung. Am Wenigsten aber sollte ein Mann, dem Niemand den Namen eines verdienstvollen Chemikers bestreitet, Andere des Raubes an seinem Eigenthum beschuldigen, wo seine Berechtigung zu einer Reclamation nichts weniger als zweifellos ist. Haben doch selbst die berechtigtsten Eigenthumsansprüche auf geäufserte Ansichten ihr Mifsliches. Nicht jeder Chemiker hat die Gewohnheit, alle Ansichten, über die er gebietet, sofort

drucken zu lassen. Ansichten aber sind eine Frucht der Zeit und entstehen oft gleichzeitig in vielen Köpfen. Dafs nur einer sie der Veröffentlichung für werth hält, beweiset nicht, dafs alle anderen ihrer baar sind. Durchschlagende Ideen, welche einen wesentlichen Fortschritt der Wissenschaft bewirken, wird die Geschichte derselben auf den wirklichen Urheber zurückzuführen wissen, auch ohne dessen eigenes Zuthun.

Neustadt-Eberswalde, 4. Nov. 1867.

Ueber den Crookesit, ein Thallium-Mineral;

von *A. E. Nordenskjöld* *).

Die verlassene Kupfergrube zu Skrikerum, Calmar-Gouvernement in Schweden, ist als Fundort der ersten Selen-Mineralien, des *Eukairits* und *Berzelianits*, bekannt. Beide wurden von Berzelius entdeckt. Unter einem noch von Mosander gesammelten, im Reichsmuseum zu Stockholm befindlichen Vorrath von Selenerzen von Skrikerum hat nun der Verfasser ein drittes neues Selen-Mineral entdeckt, eine Verbindung von Selen mit Kupfer und Thallium, für das er nach dem Entdecker des letzteren den Namen *Crookesit* vorschlägt.

Der Crookesit bildet metallglänzende, bleigraue, compacte Massen, leicht zu trennen von den beiden erst genannten, damit vorkommenden Mineralien. Er hat ungefähr dieselbe Härte wie der Kupferglanz, und 6,90 spec. Gewicht. Vor dem Löthrohr schmilzt er sehr leicht und färbt dabei die Flamme intensiv grün.

Nach drei Analysen des Verfassers entspricht seine Zusammensetzung der Formel (Cu^2, Ag, Tl) Se, die erfordert :

---

*) Aus Oversigt af kongl. Vetensk.-Academ. Forhandlingar, 1866, Nr. 10.

Thallium	17,25
Kupfer	45,76
Silber	3,71
Selen	33,28
	100,00.

Bei dieser Gelegenheit unterwarf der Verfasser auch den Eukairit und den Berzelianit einer neuen Analyse.

Für den *Eukairit* fand er die schon von Berzelius aufgestellte Formel vollkommen bestätigt, nämlich (Cu^2, Ag) Se, oder

Silber	43,15
Kupfer	24,88
Selen	31,97
	100,00.

Der Eukairit bildet metallglänzende, fast silberweifse Körner, eingesprengt theils in Kalkspath, theils in ein schwarzes serpentinartiges Mineral. Spec. Gewicht = 7,5, vor dem Löthrohr sehr leicht schmelzbar.

Die Zusammensetzung des *Berzelianits* entspricht der Formel (Cu^2, Ag) Se, oder

Kupfer	55,68
Silber	6,99
Selen	37,33
	100,00.

Bei einer Analyse fand er auch 0,38 pC. Thallium, bei einer anderen nur Spuren. Auch der Silbergehalt war sehr variirend und rührt wahrscheinlich von eingemengtem Eukairit her.

Der Berzelianit bildet ein in grofsblätterigen Kalkspath eingesprengtes schwarzes Pulver, das bei der Auflösung des ersteren in Salzsäure ungelöst zurückbleibt. Zuweilen zeigt er etwas Metallglanz. Sein spec. Gewicht ist 6,71; vor dem Löthrohr ist er leicht schmelzbar und färbt die Flamme grün von Thallium.

Ausgegeben den 21. December 1867.

－ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLV. Bandes zweites Heft.

Ueber die Zersetzung des Camphers durch schmelzendes Chlorzink;

von *Rud. Fittig*, *A. Köbrich* und *T. Jilke*.

Dumas, Delalande und Gerhardt erhielten durch Behandlung des Camphers mit Phosphorsäureanhydrid und Chlorzink einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}H_{14}$, der von Gerhardt und Cahours*) für identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl gehalten wurde, weil er „dieselbe Dichtigkeit im flüssigen und dampfförmigen Zustande, denselben Siedepunkt und dieselben chemischen Eigenschaften" besafs. In Betreff der chemischen Eigenschaften des aus Campher erhaltenen Kohlenwasserstoffs war aber Nichts weiter bekannt, als dafs er sich mit Schwefelsäure zu einer Sulfosäure vereinigte, deren Blei- und Baryumsalz von Delalande dargestellt waren, von denen aber das letztere Salz keineswegs absolute Uebereinstimmung mit dem von Gerhardt und Cahours aus dem Cymol des Römisch-Kümmelöls dargestellten Salz **) zeigte. Diese Baryumsalze waren aber die einzigen gleich zusammengesetzten Derivate, welche man aus den beiden Kohlenwasserstoffen dargestellt hatte,

*) Diese Annalen XXXVIII, 345.

**) Diese Annalen XXXVIII, 105.

und bei diesen war ein Vergleich um so weniger möglich, weil das Salz von Delalande augenscheinlich ganz unrein war. Die Analysen passen durchaus nicht für die aufgestellte Formel und die annähernde Uebereinstimmung in den gefundenen und berechneten Werthen ist nur eine scheinbare, weil bei der Berechnung des theoretischen Procentgehaltes eine Formel zu Grunde gelegt wurde, die ein Sauerstoffatom zu wenig enthält. Von einer Gleichheit der chemischen Eigenschaften konnte demnach nicht die Rede sein. Die Uebereinstimmung in einigen physikalischen Eigenschaften kann bei dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft aber nicht mehr genügen, um die Identität zweier Verbindungen endgültig zu beweisen.

Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, den aus Campher entstehenden Kohlenwasserstoff in chemischer Hinsicht genauer zu studiren und ihn mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl zu vergleichen, um auf diese Weise die Frage zu entscheiden, ob die beiden Kohlenwasserstoffe vollständig identisch oder nur isomerisch sind. Bei der Darstellung des Cymols aus Campher aber stiefsen wir auf eine ganz unerwartete Schwierigkeit. Nach den Angaben oben genannten Chemiker und namentlich nach denen von Gerhardt*) mufs man annehmen, dafs die Zersetzung des Camphers glatt nach der Gleichung.

$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O$$

verlaufe. Dieses ist aber durchaus nicht der Fall, sondern sie ist im Gegentheil so complicirt und es bilden sich dabei so viele verschiedene Körper, dafs der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ nur einen verhältnifsmäfsig kleinen Theil des ganzen Productes ausmacht. Die Reindarstellung dieses Kohlenwasserstoffs wird aber auch noch dadurch aufserordentlich erschwert,

*) Traité III, 608.

ja fast unmöglich gemacht, dafs die Siedepunkte mehrerer dieser Nebenproducte demjenigen des Cymols so nahe liegen, dafs eine Trennung durch fractionirte Destillation, selbst wenn diese noch so lange fortgesetzt wird, nicht mehr möglich ist. Die Versuche, welche wir im Nachfolgenden beschreiben, haben eine sehr lange Zeit in Anspruch genommen; wir haben dabei keine Mühe gescheut und mehrmals 3 bis 4 Wochen lang unausgesetzt fractionirt destillirt, aber trotzdem müssen wir gestehen, dafs es uns nicht gelungen ist, den Kohlenwasserstoff $\text{Є}_{10}H_{14}$ völlig rein und frei von anderen Kohlenwasserstoffen zu erhalten.

Bei der Zersetzung des Camphers verfuhren wir genau nach der Vorschrift von Gerhardt. In einer tubulirten, aufsen mit Thon umlegten Retorte wurde Chlorzink bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und dann nach und nach der Campher in kleinen Stücken durch den Tubulus eingetragen. Es destillirte in reichlicher Menge ein Anfangs farbloses, allmälig aber sich dunkel färbendes Liquidum über, welches schon unter 100° zu sieden begann. Dasselbe blieb auch bei längerem Stehen klar, aber es enthielt trotzdem noch grofse Mengen von Campher. Um diesen möglichst zu zersetzen, wurde es nach Gerhardt's Vorschrift noch zweimal über Chlorzink destillirt. Dabei wurde wie das erste Mal verfahren. Das Chlorzink wurde zuerst bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und dann die Flüssigkeit in kleinen Portionen darauf gegossen. Das bei der zweiten Rectification erhaltene Product, welches noch stark nach Campher roch, wurde dann mit Chlorcalcium entwässert und für sich destiliirt. Es begann wieder unter 100° zu sieden, das Thermometer stieg langsam und ziemlich gleichmäfsig auf über 200° und das zwischen 170 und 180° aufgefangene Destillat betrug nicht einmal ein Viertel des ganzen Productes. Anfänglich waren wir der Meinung, dafs diese sehr

complicirte Zersetzung des Camphers durch unser Arbeiten bedingt sei. Wir haben deshalb eine Reihe von Versuchen gemacht, um eine glattere Zersetzung zu erzielen, wir haben bald wenig, bald viel Chlorzink angewandt, dasselbe verhältnifsmäfsig niedrig oder stark erhitzt, den Campher rasch oder langsam eingetragen, das Product direct fractionirt oder vorher noch mehrmals über Chlorzink destillirt; aber immer erhielten wir ein Gemenge zahlreicher Verbindungen, und es war eigentlich nur die Menge des unzersetzten Camphers bei den verschiedenen Versuchen eine ungleiche. Wir haben darauf, um ganz sicher zu sein, dafs diese unregelmäfsige Zersetzung des Camphers immer stattfinde, aus zwei der renommirtesten chemischen Fabriken, von Dr. Marquardt in Bonn und H. Trommsdorff in Erfurt, das in den Preiscouranten aufgeführte Cymol e camph. parat. bezogen, aber gleichfalls Producte erhalten, welche nur zum geringsten Theil aus Cymol bestanden und sich von dem von uns dargestellten nur dadurch unterschieden, dafs sie nur noch Spuren von Campher enthielten.

Um Aufschlufs über die Natur dieser Zersetzungsproducte zu erhalten, haben wir das zweimal über Chlorzink rectificirte Product der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei wurde zunächst nur der bis 150° übergehende Theil für sich abgeschieden, und dieser, der etwa die Hälfte des ganzen Productes ausmachte, für sich fractionirt. Er liefs sich verhältnifsmäfsig leicht in drei verschiedene Portionen trennen, von denen die erste unter 100°, die zweite zwischen 108 und 112° und die dritte zwischen 138 und 143° überging.

1. *Destillat unter 100°.*

Je länger die fractionirte Destillation fortgesetzt wurde, bei um so niedrigerer Temperatur begann das Sieden und

schliefslich ging schon bei 50 bis 60° ein Theil der Flüssigkeit über. Die ganze Menge des Destillates unter 100° war aber nur gering, und es gelang uns nicht, daraus ein bestimmtes, constant siedendes Product abzuscheiden. Jedenfalls sind sauerstoffhaltige Körper und wie es scheint Aceton darin enthalten. Wir haben das zwischen 80 und 85° Uebergehende bei mehreren Destillationen gesondert aufgefangen und auf Benzol untersucht, aber kein vollständig entscheidendes Resultat erhalten. Mit Salpetersäure lieferte es eine kleine Menge eines gelben, nach Nitrobenzol riechenden Oeles, aber das Destillat selbst besafs nicht die characteristische Eigenschaft des Benzols, bei niedriger Temperatur zu erstarren, es blieb selbst bei — 18° noch vollständig flüssig. Es ist möglich, dafs das Erstarren durch fremde Beimengungen verhindert wurde, aber jedenfalls steht es fest, dafs, wenn überhaupt Benzol vorhanden war, die Menge desselben im Verhältnifs zu der der übrigen Kohlenwasserstoffe eine sehr geringe ist.

2. *Destillat bei 108 bis 112°.*

Eine ziemlich grofse Menge von Flüssigkeit ging zwischen diesen Graden über. Frisch destillirt war sie wasserhell, aber nach längerem Stehen färbte sie sich regelmäfsig gelb. Unsere Vermuthung, dafs der Hauptbestandtheil dieses Destillates *Toluol* sei, bestätigte sich; denn als wir dasselbe noch einige Male über Natrium rectificirten, erhielten wir eine ansehnliche Menge eines constant zwischen 110 und 112° siedenden Liquidums, welches jetzt auch beim Aufbewahren wasserhell blieb.

0,2345 Grm. gaben 0,778 $ӨO_2$ = 0,2122 Ө und 0,1802 $H_2Ө$ = 0,02002 H.

	Berechnet		Gefunden
$Ө_7$	84	91,30	90,50
H_8	8	8,70	8,54
	92	100,00	

Um die Identität dieses Kohlenwasserstoffs mit dem Toluol des Steinkohlentheers aufser allen Zweifel zu stellen, haben wir einen Theil desselben mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Wir erhielten eine Säure, welche nach dem Auflösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit Salzsäure und einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser alle Eigenschaften der chemisch reinen Benzoësäure besafs.

0,285 Grm. der Säure gaben 0,718 $ЄΘ_2$ = 0,19582 Є und 0,135 $H_2Θ$ = 0,015 H.

	Berechnet		Gefunden
$Є_7$	84	68,85	68,71
H_6	6	4,92	5,26
$Θ_2$	32	26,23	
	122	100,00	

3. *Destillat bei 138 bis 143°.*

Die Quantität dieses Destillates war noch beträchtlicher, als die des vorigen. Durch mehrmalige Destillation über Natrium, bis dieses nicht mehr angegriffen wurde, liefs sich daraus leicht eine ziemlich grofse Menge von reinem, zwischen 138 und 140° siedendem *Xylol* gewinnen.

I. 0,1985 Grm. des gereinigten Kohlenwasserstoffs lieferten 0,6585 $ЄΘ_2$ = 0,1796 Є und 0,180 $H_2Θ$ = 0,020 H.

II. 0,259 Grm. gaben 0,854 $ЄΘ_2$ = 0,2291 Є und 0,240 $H_2Θ$ = 0,0266 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$Є_8$	96	90,57	90,48	89,93
H_{10}	10	9,43	10,07	10,27
	106	100,00		

Da mehrere Kohlenwasserstoffe von der Formel $Є_8H_{10}$ existiren, welche in chemischer Hinsicht ganz verschieden sind, hielten wir es für nöthig, einige Derivate unseres Kohlenwasserstoffs darzustellen. Die Untersuchung derselben

macht es unzweifelhaft, dafs er vollständig identisch mit dem Xylol des Steinkohlentheers ist.

Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verwandelte den Kohlenwasserstoff schon bei gelindem Erwärmen leicht und vollständig in eine feste Nitroverbindung, die in siedendem Alkohol sehr schwer löslich war und daraus in farblosen seidenglänzenden Nadeln krystallisirte. Diese schmolzen bei 177°, hatten also genau die Eigenschaften des Trinitroxylols.

0,1835 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,2682 CO_2 = 0,07314 C und 0,0502 H_2O = 0,00558 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	39,83	39,86
H_7	7	2,91	3,04
N_3	42	17,43	—
O_6	96	39,83	—
	241	100,00	

Von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff sehr leicht oxydirt und vollständig in eine weifse, in Wasser unlösliche Säure verwandelt, welche genau das Verhalten der Terephtalsäure zeigt. Die Analyse der nur durch Lösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser gereinigten Säure beweist, dafs die Terephtalsäure das einzige Oxydationsproduct des Kohlenwasserstoffs war.

0,2555 Grm. gaben 0,543 CO_2 = 0,1481 C und 0,0875 H_2O = 0,0096 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	57,96
H_6	6	3,62	3,75
O_4	64	38,55	—
	166	100,00	

Die unter 100° siedende sauerstoffhaltige Substanz, eine Spur Benzol (?), viel Toluol und Xylol sind die Haupt- und

wie es scheint auch die einzigen Bestandtheile des unter 150° siedenden Theiles des Rohproductes; denn bei lange fortgesetzter fractionirter Destillation waren die zwischen diesen aufgefangenen Fractionen so gering geworden, dafs eine weitere Destillation unmöglich wurde. Anfänglich glaubten wir, dafs auch Aethylbenzol vorhanden sei, aber die nähere Untersuchung des Destillates bei 138 bis 143° bewies uns die Abwesenheit desselben. Der Siedepunkt des Aethylbenzols liegt dem des Xylols so nahe, dafs eine Trennung durch fractionirte Destillation nicht möglich ist. Das Destillat zwischen 138 und 143° hätte dann Aethylbenzol enthalten müssen, und da dieses bei der Oxydation sehr leicht in Benzoësäure übergeführt wird, hätte die Terephtalsäure mit Benzoësäure verunreinigt sein müssen. Dieses war aber nicht der Fall.

Wir schritten darauf zur Untersuchung des zwischen 150 und 200° siedenden Theiles des Rohproductes. Dieser enthielt noch Campher gelöst, der durch blofse Destillation nicht, wohl aber sehr leicht durch Destillation über Natrium entfernt werden kann. Wir machten bei dieser Gelegenheit die später von Baubigny*) weiter verfolgte Beobachtung, dafs der Campher sich mit dem Natrium zu einer Verbindung vereinigt, welche im Destillationsgefäfs zurückbleibt und an der Luft unter Freiwerden von Campher wieder zersetzt wird. Das auf diese Weise von Campher befreite Oel haben wir einer sehr lange fortgesetzten fractionirten Destillation unterworfen, aber es gelang uns nicht, daraus bestimmte reine Verbindungen von ganz constantem Siedepunkt abzuscheiden. Zwischen 150 und 160° und zwischen 190 und 200° gingen nur sehr geringe Quantitäten Flüssigkeit über. Das zwischen 160 und 190° aufgefangene Destillat enthält, wie uns

*) Zeitschr. f. Chem., neue Folge, II, 408 und III, 71.

weitere Untersuchungen zeigten, wenigstens drei verschiedene Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte aber einander so nahe liegen, dafs eine vollständige Trennung durch fractionirte Destillation absolut unmöglich ist. Wir haben es in Fractionen von drei zu drei Graden aufgefangen und diese mehrere Wochen immer von Neuem destillirt. Dadurch wurden gröfsere Mengen von Flüssigkeit zwischen 164 und 167°, zwischen 173 und 176° und zwischen 185 und 188° erhalten, aber die zwischen 167 und 173° und zwischen 176 und 185° aufgefangenen Destillate blieben an Quantität beträchtlich und nahmen schliefslich kaum noch an Volumen ab. Um Aufschlufs über die Natur und die Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffe zu erhalten, mufsten wir den aufserordentlich mühsamen und schwierigen Weg einschlagen, aus den Gemischen Derivate darzustellen und diese durch fractionirte Krystallisation u. s. w. zu trennen.

4. *Destillat bei 164 bis 167°.*

Ein Theil dieses Destillates wurde unter guter Abkühlung mit überschüssigem Brom versetzt und einige Zeit damit stehen gelassen. Nach der Entfernung des Bromüberschusses durch Waschen mit Natronlauge und Wasser erhielten wir eine fast vollständig feste Verbindung, die sich durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen liefs. Sie war sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und krystallisirte aus beiden Lösungsmitteln in langen Nadeln, die bei 224 bis 225° schmolzen und bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt sublimirten.

I. 0,1414 Grm. dieser Verbindung gaben 0,1582 $\text{C}\Theta_2$ = 0,04314 C und 0,0343 $H_2\Theta$ = 0,0038 H.

II. 0,2077 Grm. gaben 0,3284 AgBr = 0,13974 Br.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_9	108	30,25	30,51	—
H_9	9	2,52	2,71	—
Br_3	240	67,23	—	67,28
	357	100,00.		

Die Verbindung hatte demnach genau die Zusammensetzung des Tribromcumols, und schon der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs deutete auf das Vorhandensein des im Steinkohlentheer enthaltenen *Pseudocumols* hin. Der letztere Kohlenwasserstoff ist aber namentlich dadurch scharf characterisirt, dafs er eine schön krystallisirende Monobromverbindung $C_9H_{11}Br$ *) liefert. Wir versuchten deshalb unter Beobachtung aller von Ernst und dem Einen von uns angegebenen Vorsichtsmafsregeln, aus einem Theil des obigen Destillates diese Verbindung zu erhalten, aber unsere Versuche waren vergeblich. Bei Anwendung von wenig Brom erhielten wir nur flüssige Verbindungen, aus welchen wir durch Behandeln mit Lösungsmitteln Nichts Krystallinisches abscheiden konnten. Da unser Kohlenwasserstoff aber nicht absolut rein war, so lag die Vermuthung nahe, dafs die Verunreinigungen desselben die Isolirung der Monobromverbindung verhinderten, und dieses war in der That der Fall, denn es gelang uns auf andere Weise vollständig die Identität unseres Kohlenwasserstoffs mit dem Pseudocumol nachzuweisen.

Die Derivate des Pseudocumols sind noch sehr wenig bekannt. Riche und Bérard **) geben freilich an, dafs sie durch Behandlung des aus Steinkohlentheer dargestellten Cumols mit 6 Aeq. Brom im Wasserbade und nachherige

---

*) Beilstein u. Kögler, diese Annalen CXXXVII, 317; Fittig u. Ernst, diese Annalen CXXXIX, 187.

**) Diese Annalen CXXXIII, 53.

Anwendung einer Kältemischung Krystalle erhielten, deren Analyse zu der Formel $C_9H_9Br_3$ führte; aber die Beobachtung war für uns ziemlich werthlos, da Riche und Bérard weder den Siedepunkt des von ihnen angewandten Cumols, noch die Eigenschaften der erhaltenen Bromverbindung näher angeben. Wir wiederholten deshalb den Versuch und brachten ein durch fractionirte Destillation aus dem Steinkohlentheeröl erhaltenes, bei 166 bis 167° constant siedendes Product in der Kälte mit überschüssigem Brom zusammen, und reinigten die erhaltene Bromverbindung durch Waschen mit Natronlauge und Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz sie schon bei 198°, aber bei jedesmaligem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt, bis er bei 224° constant blieb. Die so erhaltene Verbindung glich vollständig in allen Eigenschaften der oben beschriebenen. — Allein dieser Versuch genügte nach unserer Ansicht noch nicht, um die Identität des aus Campher erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit dem Pseudocumol unzweifelhaft festzustellen, denn der zwischen 166 und 167° ganz constant siedende Theil des Steinkohlentheeröls ist keineswegs reines Pseudocumol, wenn wir mit diesem Namen den Kohlenwasserstoff bezeichnen, der die krystallisirte Monobromverbindung liefert. Es sind im Steinkohlentheeröl wenigstens noch ein, vielleicht aber sogar zwei Kohlenwasserstoffe vorhanden, die nahezu denselben Siedepunkt haben. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man die Monobromverbindung darstellt. Immer erhält man nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge der krystallisirten Verbindung und daneben ein flüssiges Product, welches nahezu denselben Siedepunkt besitzt, aber erst unter 0° erstarrt; ja wir haben bei anderen Versuchen sogar einmal einen ganz constant bei 166 bis 167° siedenden Kohlenwasserstoff aus dem käuf-

lichen Benzol erhalten, aus welchem wir die feste Monobromverbindung gar nicht darzustellen vermochten.

Um nun ganz sicher zu sein, dafs unsere Tribromverbindung ein wirkliches Derivat des Pseudocumols ist, haben wir endlich noch das chemisch reine, bei 73° schmelzende Monobrompseudocumol mit überschüssigem Brom in der Kälte behandelt und auch auf diese Weise dieselbe bei 224° schmelzende Tribromverbindung erhalten.

Als wir den zwischen 164 und 167° siedenden Kohlenwasserstoff aus dem Campher längere Zeit mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelten, erhielten wir eine feste Nitroverbindung, welche nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren aus Alkohol feine farblose Nadeln bildete, die in siedendem Alkohol äufserst schwierig löslich waren, bei 230° schmolzen und bei vorsichtigem Erhitzen fast ohne Zersetzung sublimirten. — Bei gleicher Behandlung des bei 166 bis 167° siedenden Productes aus Steinkohlentheeröl entstand eine Verbindung mit genau denselben Eigenschaften.

0,2178 Grm. lieferten 0,3404 $ЄΘ_2$ = 0,092836 Є und 0,0753 $H_2Θ$ = 0,00837 H.

	Berechnet		Gefunden
$Є_9$	108	42,35	42,62
H_9	9	3,53	3,84
N_3	42	16,47	—
$Θ_6$	96	37,65	—
	255	100,00.	

Diese Verbindung war also *Trinitropseudocumol* $Є_9H_9(NΘ_2)_3$.

Durch diese Versuche ist es, wie wir glauben, unzweifelhaft festgestellt, dafs der wesentliche Bestandtheil des zwischen 164 und 167° aufgefangenen Destillates Pseudocumol (Trimethylbenzol) ist.

5. *Destillat bei 173 bis 176°.*

Bei abermaliger Trennung dieses Destillates in Producte von einem Grad Siedepunktsdifferenz ging die gröfste Menge zwischen 174 und 175° über. Wir haben diese Portion analysirt.

I. 0,234 Grm. gaben 0,7655 CO_2 = 0,2088 C und 0,2185 H_2O = 0,02428 H.

II. 0,313 Grm. gaben 1,0195 CO_2 = 0,27805 C und 0,298 H_2O = 0,03311 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{10}	120	89,56	89,23	88,83
H_{14}	14	10,44	10,37	10,58
	134	100,00.		

Diese Analysen passen ziemlich genau mit der Formel des Cymols, aber die Untersuchung der Derivate des Kohlenwasserstoffs zeigte uns, dafs er nicht vollständig rein war, sondern noch Pseudocumol enthielt. Der Siedepunkt der reinen Verbindung mufs demnach etwas höher liegen, als wir ihn beobachteten.

Beim Behandeln mit Brom in der Kälte lieferte dieses Destillat aufser einer kleinen Menge von Tribrompseudocumol nur flüssige Verbindungen, deren Consistenz um so dicker war, je mehr Brom angewandt wurde, und die sich, nachdem das Tribrompseudocumol entfernt war, auch beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung stets nur in Oeltropfen ausschieden. Die Angabe von Riche und Bérard*), dafs das Cymol aus Campher eine krystallinische Dibromverbindung liefere, ist unrichtig. Riche und Bérard arbeiteten unzweifelhaft mit einem unreinen Material. Auch wir er-

*) Diese Annalen CXXXIII, 54.

hielten bei unseren ersten Versuchen *), als wir die complexe Zusammensetzung des Rohproductes noch nicht kannten, einmal eine Verbindung, deren Bromgehalt annähernd für die Formel $\text{Є}_{10}H_{12}Br_2$ pafste; aber diese Verbindung war unzweifelhaft ein Gemenge, denn wir haben uns vergeblich bemüht, sie aus dem besser gereinigten Kohlenwasserstoff wieder zu erhalten.

Ein Theil des Destillates wurde längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt und die Masse dann in Wasser gegossen. Es schied sich eine halbflüssige Masse ab, die nach dem Waschen mit kohlensaurem Natrium in vielem heifsem Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schied sich gewöhnlich beim Erkalten zuerst eine kleine Menge von Krystallen ab, welche im Wesentlichen aus Trinitropseudocumol bestanden. Durch successives Verdunsten der Mutterlauge und Erkaltenlassen wurde darauf ein viel leichter lösliches krystallinisches Pulver erhalten, und nach weiterem Einengen schieden sich Oeltropfen ab, welche erst nach längerer Zeit erstarrten. Es war sehr schwierig, aus diesem Gemenge reine Verbindungen zu erhalten, deren Schmelzpunkte und sonstige Eigenschaften sich bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr änderten. Erst durch sehr häufiges fractionirtes Krystallisiren der ersteren und mittleren Ausscheidungen erhielten wir eine verhältnifsmäfsig kleine Menge dünner, farbloser, perlmutterglänzender Blättchen, die in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich waren und deren Schmelzpunkt, 119°, constant blieb. Die Analyse zeigte, dafs diese Verbindung reines *Trinitrocymol* $\text{Є}_{10}H_{11}(N\Theta_2)_3$ war.

---

*) Siehe die vorläuf. Mittheilung Zeitschr. für Chemie, neue Folge, I, 290.

0,2986 Grm. gaben 0,4887 $\text{C}\Theta_2$ = 0,13328 C und 0,1128 $H_2\Theta$ = 0,01253 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	44,61	44,63
H_{11}	11	4,09	4,19
N_3	42	15,61	—
Θ_6	96	35,69	—
	269	100,00.	

Die zuletzt herausgefallenen öligen Tropfen, welche erst nach einiger Zeit erstarrten, wurden nach wiederholtem Umkrystallisiren in farblosen Nadeln erhalten, die bei 69 bis 69°,5 schmolzen. Die Analyse gab uns über die Zusammensetzung dieser Verbindung keinen sicheren Aufschlufs. Der gefundene Kohlenstoffgehalt lag ungefähr in der Mitte zwischen den für Di- und Trinitrocymol berechneten Zahlen.

In rauchender Schwefelsäure löste sich der Kohlenwasserstoff bei gelindem Erwärmen leicht auf. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Baryum neutralisirte Lösung gab beim Verdunsten zuerst eine kleine Menge eines schwer löslichen, wasserfreien Baryumsalzes, welches sich schon bei 180° zersetzte und dessen Entstehung sehr wahrscheinlich einer Verunreinigung unseres Kohlenwasserstoffs zuzuschreiben ist. Bei weiterem Verdunsten schieden sich sehr schöne rhombische Blättchen ab, die in Wasser leicht löslich waren.

I. 0,237 Grm. dieses letzteren Salzes verloren bei 180° 0,024 $H_2\Theta$.

II. 0,213 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,0879 $BaS\Theta_4$ = 0,05168 Ba.

III. 0,2072 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,0856 $BaS\Theta_4$ = 0,05033 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$Ba\,2\,(C_{10}H_{13}S\Theta_3)$	563	91,22	—
$3\,H_2\Theta$	54	8,78	10,13
	617	100,00.	

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$2(C_{10}H_{13}SO_3)$	426	75,67	—	—
Ba	137	24,33	24,26	24,29
	563	100,00.		

Das wasserfreie Salz war demnach reines cymolschwefelsaures Baryum, welches sehr wahrscheinlich aus Wasser mit 3 Mol. H_2O krystallisirt. Der gefundene Wassergehalt liegt in der Mitte zwischen dem für 3 und 4 Mol. berechneten. Wahrscheinlich war das Salz noch nicht absolut lufttrocken. Das Baryumsalz der aus dem Cymol des Römisch-Kümmelöls dargestellten Sulfosäure enthält nach Sieveking gleichfalls 3 Mol. Krystallwasser.

Beim Erhitzen mit saurem chromsaurem Kalium wurde der Kohlenwasserstoff leicht oxydirt. Es schied sich dabei eine weifse unlösliche Säure ab, und als nach Beendigung der Oxydation die Masse mit Wasser versetzt und destillirt wurde, ging eine sehr sauer reagirende Flüssigkeit über. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat nur noch äufserst schwach sauer reagirte, und dann aus dem Rückstande nach dem Erkalten die feste organische Säure durch Filtration abgeschieden. Nach dem Auflösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser war sie rein. Sie hatte die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Terephtalsäure. Bei unseren ersten Versuchen, als wir noch mit weniger gereinigtem Kohlenwasserstoff arbeiteten, glaubten wir eine von der Terephtalsäure verschiedene Säure unter Händen zu haben *), weil die Analyse den Kohlenstoffgehalt zu hoch ergab und weil die frisch gefällte Säure sich in Alkohol in erheblicher Menge löste. Die letztere Eigenschaft besitzt

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, I, 291.

indefs, wie wir uns später überzeugten, auch die aus Xylol dargestellte Terephtalsäure in frisch gefälltem Zustande; erst durch Trocknen verliert sie ihre Löslichkeit in Alkohol. Die anderen früher beobachteten Abweichungen hatten ihre Ursache in fremden Beimengungen. Die Analysen der bei unseren neueren Versuchen erhaltenen Säure stimmten genau für die Formel der Terephtalsäure, und auch die Salze derselben zeigten die gröfste Aehnlichkeit mit den terephtalsauren Salzen.

I. 0,1505 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,3185 CO_2 = 0,08687 C und 0,0565 H_2O = 0,00627 H.

II. 0,229 Grm. gaben 0,4825 CO_2 = 0,1316 C und 0,0765 H_2O = 0,0085 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	57,83	57,71	57,47
H_6	6	3,62	4,16	3,71
O_4	64	38,55	—	—
	166	100,00.		

Die mit den Wasserdämpfen abdestillirte Säure war, wie uns die Untersuchung des Baryum-, Natrium- und Silbersalzes zeigte, reine Essigsäure. Das Silbersalz wurde analysirt.

0,1043 Grm. hinterliefsen 0,0670 Grm. = 64,34 pC. Ag. Die Formel des essigsauren Silbers verlangt 64,67 pC. Ag.

Verdünnte Salpetersäure oxydirte den Kohlenwasserstoff ebenfalls leicht. Die gebildete Säure wurde mit den Wasserdämpfen abdestillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, auf ein kleines Volumen verdunstet und mit Salzsäure gefällt. Um Spuren von Nitrosäure zu entfernen behandelten wir die abgeschiedene Säure noch einige Zeit mit Zinn und Salzsäure, und reinigten sie durch Umkrystallisiren aus Wasser.

[illegible] 0,5492 CO_2 = 0,14978 C und [illegible]

		Gefunden
[illegible]	70,59	70,92
[illegible]	5,88	6,42
[illegible]	23,53	—
[illegible]	100,00	

Diese Analyse stimmt nur annähernd mit der Formel der Toluylsäure; sie deutet auf das Vorhandensein einer kleinen Menge einer Säure mit höherem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hin, und da wir auch bei der Darstellung der anderen Cymolderivate immer kleine Mengen von Pseudocumolverbindungen gleichzeitig erhielten, so ist es wohl unzweifelhaft, dafs diese Verunreinigung Xylylsäure war. Auf die Eigenschaften der Säure hatte diese Verunreinigung einen sehr merklichen Einflufs, denn sie schmolz bei viel niedrigerer Temperatur, als die Toluylsäure.

Wir haben aus dieser Säure das Baryum- und Calciumsalz dargestellt, um wo möglich mittelst dieser die Säure zu reinigen. Beide Salze wurden in gut krystallisirtem Zustande erhalten, aber ihre Analyse stimmte ebenfalls nur annähernd mit der Zusammensetzung der toluylsauren Salze überein. Im Metallgehalte zeigten sich Differenzen von 0,3 bis 0,4 pC.

Die Quantität von Säure, welche zu unserer Disposition stand, war zu gering, um umfassendere Trennungsversuche zu gestatten. Wir glauben aber, dafs es nach den angeführten Beobachtungen kaum noch einem Zweifel unterliegen kann, dafs der Hauptbestandtheil dieses Säuregemisches Toluylsäure war.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob dieser aus dem Campher erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl ist, hat Herr Dr. E. Meusel auf Veranlassung des Einen von uns den letzteren Kohlen-

wasserstoff etwas genauer untersucht. Den Siedepunkt desselben fand er bei 178 bis 179°, aber es ist sehr schwer, ihn absolut rein zu erhalten, weil er im Römisch-Kümmelöl nicht allein von Cuminol, sondern auch von einem mit dem Terpentinöl isomerischen Kohlenwasserstoff begleitet ist, der zwischen 160 und 170° siedet und dessen vollständige Entfernung durch fractionirte Destillation daher äufserst schwierig ist.

Mit Brom liefert das Cymol nur flüssige Verbindungen, die, wenn überschüssiges Brom angewandt wird, nahezu Terpentinconsistenz haben.

Bei längerem Erwärmen mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird die gröfste Menge des Cymols in Dinitrotoluylsäure (Schmelzpunkt 157°) verwandelt; nur ein verhältnifsmäfsig kleiner Theil geht ohne Oxydation in Nitroverbindungen über. Giefst man das Ganze in Wasser, so scheidet sich eine feste Masse ab, aus der man durch Behandeln mit kohlensaurem Natrium leicht die Säuren ausziehen kann. Der ungelöst gebliebene Theil wurde in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich zweierlei Krystalle ab, die durch häufiges Umkrystallisiren getrennt werden konnten. Die schwerer lösliche Verbindung krystallisirt in farblosen, irisirenden Blättchen, die genau bei 118° schmelzen und die Zusammensetzung des Trinitrocymols besitzen.

0,1825 Grm. gaben 0,2887 $ӨӨ_2$ = 0,0802 Ө und 0,069 $H_2Ө$ = 0,00766 H.

	Berechnet		Gefunden
$Ө_{10}$	120	44,61	44,55
H_{11}	11	4,09	4,19
N_3	42	15,61	—
$Ө_6$	96	35,69	—
	269	100,00.	

Aus der Mutterlauge von diesen Krystallen wurde eine andere Verbindung in langen feinen Nadeln erhalten, die sich anfänglich oft zugleich mit einem Oel abschieden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 69°,5 bis 70°. Die Analyse gab über die Zusammensetzung dieser Verbindung keinen genügenden Aufschlufs. Bei fünf Analysen mit Präparaten von verschiedener Darstellung wurden 48,2 bis 48,8 pC. Є, 3,7 bis 3,9 pC. H und 14,8 pC. N gefunden. Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen den für Tri- und Dinitrocymol berechneten, sie passen ziemlich genau für eine Formel $Є_8H_8$ 2($NΘ_2$) und Herr Meusel ist der Meinung, dafs schon beim Nitriren eine Abspaltung von Kohlenstoff stattgefunden habe und so ein Substitutionsproduct eines anderen Kohlenwasserstoffs entstanden sei. Uns scheint diese Annahme aber unwahrscheinlich zu sein und es ist auf jeden Fall noch eine genauere Untersuchung erforderlich, um Aufschlufs über diese Verbindung zu erhalten.

Für uns kam es zunächst nur auf einen Vergleich des Cymols mit unserem aus dem Campher erhaltenen Kohlenwasserstoff an, und dazu genügen diese Versuche, denn sie zeigen, dafs beide Kohlenwasserstoffe beim Nitriren dieselben Verbindungen liefern.

Das Dinitrocymol ist nach den Beobachtungen des Hrn. Meusel flüssig, das Mononitrocymol dagegen kann unter gewissen Verhältnissen in kleinen farblosen, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Krystallen erhalten werden.

In Betreff des cymolschwefelsauren Baryums fand Herr Meusel die Angaben von Sieveking bestätigt. Die aus diesem Salze dargestellte freie Sulfosäure scheidet sich beim Verdunsten ihrer Lösung neben Schwefelsäure in hübschen, hauptsächlich Pinakoïdform zeigenden, sehr zerfliefslichen Krystallen ab.

Die aus Cymol mit Salpetersäure dargestellte Toluylsäure ist identisch mit der aus Xylol erhaltenen. Sie schmilzt, wie diese, bei 177°. Cannizzaro's Angabe, dafs der Schmelzpunkt bei 77 bis 79° liege *), ist unrichtig und beruht wahrscheinlich auf einem Druckfehler **).

6. *Destillat bei 185 bis 188°.*

Durch wiederholte Destillation dieses Destillates für sich erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, der nahezu constant bei 188° siedete und dessen spec. Gewicht bei 10° = 0,867 gefunden wurde.

0,1515 Grm. gaben 0,4955 $ЄΘ_2$ = 0,13514 Є und 0,153 $H_2Θ$ = 0,017 H.

	Berechnet		Gefunden
$Є_{11}$	132	89,19	89,20
H_{16}	16	10,81	11,22
	148	100,00.	

Diese Formel des Kohlenwasserstoffs, den wir *Laurol* nennen wollen, wird durch die Zusammensetzung seiner Derivate bestätigt.

Am Besten characterisirt ist die Bromverbindung. Bringt man den Kohlenwasserstoff unter guter Abkühlung allmälig mit 3 Mol. Brom zusammen und läfst das Gemisch einige Zeit stehen, so wird die Masse nach und nach fest und nach dem Schütteln mit Natronlauge, Abpressen und wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man prachtvolle lange farblose Nadeln von *Tribromlaurol* $Є_{11}H_{13}Br_3$, die bei 125° schmelzen und in heifsem Alkohol ziemlich, in kaltem wenig löslich sind.

*) Diese Annalen CXXIV, 253.

**) in den Compt. rend. LIV, 1225, von wo Cannizzaro's Abhandlung in diese Annalen entnommen war und wo dieser Schmelzpunkt als zwischen 77 und 79° liegend angegeben ist. *D. R.*

Da das Cymol, mit welchem das Laurol wohl unzweifelhaft noch etwas verunreinigt war, keine krystallisirende Bromderivate liefert, liefs sich diese Verbindung verhältnifsmäfsig leicht in reinem Zustande erhalten.

I. 0,2425 Grm. gaben 0,3035 $ЄO_2$ = 0,08277 Є und 0,0752 H_2O = 0,00835 H.

II. 0,213 Grm. gaben 0,2663 $ЄO_2$ = 0,07263 Є und 0,066 H_2O = 0,00733 H.

III. 0,2884 Grm. gaben 0,3585 $ЄO_2$ = 0,09777 Є und 0,0874 H_2O = 0,00971 H.

IV. 0,2332 Grm. gaben 0,292 $ЄO_2$ = 0,07964 Є und 0,0762 H_2O = 0,00847 H.

V. 0,2492 Grm. gaben 0,3163 $ЄO_2$ = 0,08626 Є und 0,0795 H_2O = 0,00883 H.

VI. 0,142 Grm. gaben 0,207 AgBr = 0,08809 Br.

VII. 0,3452 Grm. gaben 0,5078 AgBr = 0,2161 Br.

	Berechnet		Gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$Є_{11}$	132	34,29	34,18	34,10	33,90	34,15	34,57	—	—
H_{13}	13	3,38	3,44	3,45	3,67	3,63	3,54	—	—
Br_3	240	62,33	—	—	—	—	—	62,03	62,60
	385	100,00.							

Sämmtliche drei Bromatome sind in dieser Verbindung fest gebunden, denn bei längerem Kochen mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung bildete sich keine nachweisbare Spur von Bromkalium.

Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt das Laurol beim Erwärmen ziemlich leicht in eine feste Nitroverbindung, die bei 84° schmilzt und wahrscheinlich *Trinitrolaurol* ist. Wir konnten dieselbe aber nicht in guten Krystallen erhalten; immer, selbst beim freiwilligen Verdunsten, schied sie sich als ein körnigkrystallinisches Pulver ab, und bei der Analyse wurde der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden.

Um Aufschlufs über die Constitution des Laurols zu erhalten, haben wir es mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser) längere Zeit gekocht. Nach mehreren Tagen war die Oxydation beendigt und der Kohlenwasserstoff in eine feste Säure verwandelt. Diese wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt, dann aus dem mit kohlensaurem Natrium neutralisirten und verdunsteten Destillat mit Salzsäure wieder abgeschieden und darauf noch einige Zeit mit Zinn und Salzsäure behandelt, um jede Spur von Nitrosäure zu entfernen. Nach dem Erkalten wurde sie abfiltrirt, wieder in kohlensaurem Natrium gelöst und mit Salzsäure gefällt, und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Säure wurde zur Darstellung des Baryum- und Calciumsalzes verwandt, und die aus diesen gut krystallisirenden Verbindungen abgeschiedene Säure analysirt.

0,1977 Grm. gaben 0,5203 $ЄΘ_2$ = 0,1419 Є und 0,1194 $H_2Θ$ = 0,01327 H.

	Berechnet		Gefunden
$Є_9$	108	72,00	71,78
H_{10}	10	6,67	6,71
$Θ_2$	32	21,33	—
	150	100,00.	

Die Säure hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie die Xylylsäure und wir wollen sie deshalb einstweilen *Lauroxylylsäure* nennen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten als undeutlich krystallinisches Pulver ab; aus Alkohol krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in harten Warzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 155°. Zur Bestimmung desselben wurde zuerst die nur durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltene Säure, darauf die aus dem gut krystallisirten Baryumsalz mit Salzsäure abgeschie-

dene und schliefslich noch die aus dem reinen Calciumsalze auf dieselbe Weise gewonnene und aus Alkohol umkrystallisirte Säure benutzt. Alle diese Proben ergaben genau denselben Schmelzpunkt.

Die Lauroxylylsäure scheint etwas verschieden von der Xylylsäure zu sein; wenigstens sind alle bis jetzt publicirten Angaben über den Schmelzpunkt der Xylylsäure niedriger. Die Xylylsäure ist indefs noch nicht hinreichend genau untersucht, um andere Säuren mit ihr vergleichen zu können, und namentlich in Betreff des Schmelzpunktes zeigt sich ein auffallender Mangel an Uebereinstimmung. Nach Kekulé *) schmilzt sie bei 122°, nach Beilstein und Kögler **) ist sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, nach Hirzel und Beilstein ***) schmilzt sie bei 103°, und Schaper †) endlich erhielt bei der Oxydation des Pseudocumols zwei Säuren, von denen die eine bei 125°, die andere bei 166° schmolz. — Von der Mesitylensäure und den übrigen gleich zusammengesetzten Säuren ist die Lauroxylylsäure jedenfalls verschieden.

Lauroxylylsaures Baryum, $Ba\ 2(C_9H_9O_2) + 4\ H_2O$, wurde durch Neutralisiren der Säure mit reinem kohlensaurem Baryum erhalten. Es krystallisirt in sehr schönen concentrisch gruppirten farblosen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

I. 0,2554 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130 bis 140° 0,036 Wasser und gaben 0,1166 $BaSO_4$ = 0,06856 Ba.

---

*) Diese Annalen CXXXVII, 186.

**) Daselbst CXXXVII, 324.

***) Zeitschr. f. Chem., neue Folge, II, 504.

†) Dessen Inaugural-Dissertation; Göttingen 1867; S. 29 u. 32.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	58,78	—
Ba	137	27,02	26,84
$4\,H_2O$	72	14,20	14,09
	507	100,00.	

II. 0,2986 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,1552 $BaSO_4$ = 0,09126 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	68,51	—
Ba	137	31,49	31,09
	435	100,00.	

Lauroxylylsaures Calcium, $Ca\,2(C_9H_9O_2) + 4\,H_2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver dargestellt. Das Salz krystallisirt in prachtvollen Gruppen von langen farblosen und stark glänzenden Nadeln. Es ist in Wasser, namentlich in heifsem, leicht löslich.

I. 0,211 Grm. verloren bei 130° 0,036 H_2O und gaben 0,0292 CaO = 0,02086 Ca.

II. 0,3718 Grm. verloren bei 130° 0,0633 H_2O und gaben 0,0519 CaO = 0,03707 Ca.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$2(C_9H_9O_2)$	298	72,68	—	—
Ca	40	9,76	9,89	9,97
$4\,H_2O$	72	17,56	17,06	17,03
	410	100,00.		

Lauroxylylsaures Silber, Ag, $C_9H_9O_2$, wurde durch Fällen des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber als weifser Niederschlag erhalten, der sich in siedendem Wasser auflöst und beim Erkalten daraus in kleinen Wärzchen krystallisirt.

I. 0,0993 Grm. hinterliefsen 0,0419 Ag.

II. 0,1587 Grm. hinterliefsen 0,0659 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_9H_9O_2$	149	57,98	—	—
Ag	108	42,02	42,19	41,52
	257	100,00.		

Beim Erhitzen mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird die Lauroxylylsäure weiter oxydirt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Mischung grün. Leider reichte die uns übrig gebliebene Menge von Säure aber nicht mehr aus, um diese Reaction genau zu studiren. Mit Sicherheit konnten wir nur nachweisen, dafs bei derselben eine nicht unerhebliche Menge von Essigsäure auftritt. Die Reaction scheint danach in ähnlicher Weise zu verlaufen, wie bei der Oxydation der Mesitylensäure, die auch als letztes Oxydationsproduct Essigsäure liefert *).

Die gesetzmäfsigen Beziehungen zwischen den Oxydationsproducten und der Constitution der Benzolkohlenwasserstoffe, auf welche der Eine von uns in früheren Abhandlungen wiederholt aufmerksam gemacht hat, geben uns über die Constitution des Laurols klaren Aufschlufs. Da dasselbe bei der Oxydation eine Säure mit neun Kohlenstoffatomen liefert, mufs es ein Benzol sein, in welchem drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind, es mufs demnach entweder Methyl-Diäthyl-Benzol $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$, oder Dimethyl-Propyl-Benzol $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ sein. Von diesen beiden Formeln ist aber die erstere wieder ausgeschlossen, denn das Methyl-Diäthyl-Benzol mufs nach den Ansichten des Einen von uns, welche durch das Verhalten des Diäthyl-

*) Diese Annalen CXLI, 151.

Benzols *) **vollständig bestätigt wurden, eine Aethyltoluylsäure** $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ C_2H_5\\ CO_2H\end{cases}$ **liefern. Die einzig mögliche Constitutionsformel des Laurols ist demnach die des Dimethyl-Propylbenzols. Es ist ein Cymol, in welchem noch ein Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Methyl substituirt ist. Die bei der Oxydation stattfindende Reaction ist vollständig analog mit der des Cymols.**

$$\underset{\text{Cymol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ C_3H_7\end{cases}} + 9\,O = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ CO_2H\end{cases}} + 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

$$\underset{\text{Laurol}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ CH_3\\ C_3H_7\end{cases}} + 9\,O = \underset{\text{Lauroxylylsäure.}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ CH_3\\ CO_2H\end{cases}} + 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Ein Theil des sich abspaltenden Kohlenstoffs scheint indeſs nicht vollständig zu Kohlensäure verbrannt zu werden, sondern Oxalsäure zu liefern **).

Den über 200° siedenden Theil des Rohproductes haben wir nicht näher untersucht. Die Quantität desselben ist nicht sehr bedeutend und es ist darin noch die gröſste Menge des unzersetzt gebliebenen Camphers gelöst enthalten.

Bei der Einwirkung von schmelzendem Chlorzink auf den Campher entstehen demnach auſser dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der sehr wahrscheinlich identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl ist, wenigstens noch vier andere Kohlenwasserstoffe : Toluol, Xylol, Pseudocumol und Laurol, und diese treten in so ansehnlicher Menge auf, daſs

---

*) Diese Annalen CXLIV, 285.

**) Noad, diese Annalen LXIII, 218; Buliginsky und Erlenmeyer, diese Annalen CXL, 141.

man nicht berechtigt ist, sie als untergeordnete Nebenproducte anzusehen. Es ist möglich, dafs sich aufserdem noch kleinere Mengen anderer Kohlenwasserstoffe bilden, die in dem zwischen 150 und 200° siedenden Theil des Rohproductes enthalten sind, welche zu isoliren oder scharf nachzuweisen wir indefs nicht vermochten. Mehrere Beobachtungen, welche wir oben nicht mitgetheilt haben, machen das Vorhandensein derselben übrigens wahrscheinlich.

Wie nun aber die Reaction bei der Zersetzung des Camphers verläuft, wie aus demselben alle diese verschiedenen Kohlenwasserstoffe entstehen können, das ist uns ziemlich unverständlich. Es ist übrigens schon seit längerer Zeit bekannt, dafs auch andere Körper bei der Einwirkung von Chlorzink eben so complicirte Zersetzungen erleiden. So erhielt Wurtz *) aus dem Amylalkohol mit Chlorzink neben Amylen und den Polymeren desselben zahlreiche andere Kohlenwasserstoffe und unter diesen auch Hexylen und Heptylen. Das Hexylen aber steht zu dem Amylen genau in demselben Verhältnifs wie das Laurol zum Cymol. Berthelot **) hat später die Vermuthung ausgesprochen, dafs Wurtz mit einem unreinen Amylalkohol gearbeitet habe, und dafs die Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt, als das Amylen, ihren Ursprung den beigemengten homologen Alkoholen verdanken möchten. Wenn nun auch bei einem so exact arbeitenden Chemiker, wie Wurtz, eine solche Annahme von vornherein unwahrscheinlich war, so zeigt doch das Verhalten des Camphers bei gleicher Behandlung, wie unbegründet dieser Einwurf von Berthelot war; denn uns wenigstens würde es absurd erscheinen,

---

*) Diese Annalen CXXVIII, 225.

**) Daselbst CXXVIII, 321.

wenn man annehmen wollte, dafs der von uns benutzte Campher auch ein Gemenge von homologen Verbindungen gewesen sei.

Göttingen, den 29. September 1867.

Ueber die Cyanverbindungen des Mangans;

von *James H. Eaton* und *Rud. Fittig.*

I. *Mangancyanür-Cyankalium.*

Ueber das Verhalten der Manganoxydullösungen gegen Cyankalium sind sehr verschiedene, zum Theil einander widersprechende Angaben gemacht worden. Nach Haidlen und Fresenius*) entsteht auf Zusatz von wenig Manganoxydullösung zu einer Lösung von Cyankalium zuerst eine hell rothbraune Flüssigkeit, dann auf Zusatz von mehr Manganlösung ein schmutzig rothgelber Niederschlag von Mangancyanür, der sich in sehr viel Cyankalium zu einer rothbraunen Flüssigkeit auflöst, welche an der Luft unter Abscheidung von Manganoxydhydrat zersetzt wird. Rammelsberg**) fand, dafs der Niederschlag von Mangancyanür schwer zu untersuchen sei, weil er an der Luft augenblicklich braun werde, dafs er sich in Cyankalium nur theilweise zu einer blafsgelben Flüssigkeit auflöse, welche bei der geringsten Erwärmung unter Abscheidung von Manganoxydhydrat roth werde und dann beim Verdunsten kleine rothe Krystalle von der Zusammensetzung $3 KCy + Mn_2Cy_3$ gebe. Nach

*) Diese Annalen XLIII, 129.

**) Pogg. Ann. XLII, 117.

Balard*) endlich soll der Niederschlag, den Cyankalium in einer Manganoxydullösung bewirkt, im Ueberschufs von Cyankalium sich nicht merklich auflösen, aber an der Luf sich färben und dann in Cyankalium löslich werden. Aus dieser letzteren Lösung sollen sich nach dem Verdunsten lange rothe Krystallnadeln abscheiden.

Nach der übereinstimmenden Annahme von Haidlen uud Fresenius, Rammelsberg und Gmelin enthält die Lösung des zuerst entstehenden Niederschlags in überschüssigem Cyankalium ein dem gelben Blutlaugensalz analoges Mangandoppelcyanür, aber es gelang keinem dieser Chemiker, dasselbe aus seiner Lösung abzuscheiden.

Unsere Beobachtungen weichen nicht unwesentlich von allen früheren Angaben ab. Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Cyankalium**) tropfenweise eine mäfsig concentrirte neutrale Lösung von essigsaurem Mangan, so scheidet sich zuerst ein schmutzig hellgelber Niederschlag ab, der sich, wenn die Cyankaliumlösung concentrirt ist, beim Umschütteln jedesmal sofort wieder auflöst. Ist die Cyankaliumlösung aber verdünnt, so kann man denselben abfiltriren; aber er ist so unbeständig, dafs er sich selbst mit ausgekochtem Wasser nicht ohne Zersetzung auswaschen läfst. Dabei färbt er sich äufserlich braun und im Innern grün. Wir haben diese Verbindung in reinem Zustande nicht erhalten können; mehrere Versuche machen es indefs wahrscheinlich, dafs sie nicht das isolirte Mangancyanür ist, sondern noch Kalium in chemischer Verbindung enthält.

Fährt man mit dem tropfenweisen Zusatz der Manganlösung unter öfterem Umschütteln fort, so entsteht bald ein

---

*) Compt. rend. 1844, 909.

**) Wir benutzten zu allen unseren Versuchen das gewöhnliche, nach Liebig's Methode bereitete, käufliche Cyankalium.

voluminöser grüner Niederschlag, der sich beim Schütteln nicht mehr auflöst. Dieser kann gleich nach der Darstellung abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser leicht ohne Zersetzung ausgewaschen werden. Er verändert sich dann auch bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure nicht und kann in trockenem Zustande auf 100° erhitzt werden, ohne dafs er seine grüne Farbe verliert oder sein Gewicht ändert. Läfst man den Niederschlag aber längere Zeit in der Flüssigkeit stehen, aus welcher er ausgefällt wurde, so färbt er sich braun.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $MnCy_2 + KCy$.

Zur Analyse wurde die getrocknete Verbindung mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelammonium ausgefällt und das Schwefelmangan nach der Methode von Rose durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome bestimmt. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet und das Kalium als schwefelsaures Salz gewogen. Dieselbe Methode wurde auch bei den nachher zu beschreibenden Salzen angewandt. Sie ergab uns stets ein gutes Resultat.

0,6219 Grm. des grünen Salzes lieferten 0,3163 MnS = 0,19996 Mn und 0,3185 K_2SO_4 = 0,1429 K.

	Berechnet		Gefunden
Mn	55	31,96	32,15
K	39,1	22,72	22,98
3 (CN)	78	45,32	—
	172,1	100,00	

Diese Verbindung hat demnach eine analoge Zusammensetzung, wie das bei der Darstellung der Blausäure zurückbleibende weifse, an der Luft aber rasch blau werdende Salz, aus welchem wahrscheinlich auch der Niederschlag besteht, den eine Eisenoxydullösung mit Blutlaugensalz erzeugt.

In überschüssigem Cyankalium löst sich diese grüne

Manganverbindung leicht und vollständig zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Alkohol einen hellblauen, aus kleinen glänzenden Krystallblättchen bestehenden Niederschlag abscheidet, der anfänglich sehr voluminös ist, sich aber bald zu Boden setzt und dann abfiltrirt und mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser ohne Zersetzung ausgewaschen werden kann. Aus Wasser läfst sich diese Verbindung nicht umkrystallisiren; löst man sie aber bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelinder Wärme in möglichst wenig Cyankaliumlösung auf und setzt die schwach gelb gefärbte Lösung an einen kühlen Ort, so scheiden sich sehr bald prachtvolle, tiefblaue, völlig durchsichtige, von einander isolirte und sehr regelmäfsig ausgebildete quadratische Tafeln ab, die wir mehrmals in der Gröfse von mehreren Quadratmillimetern erhielten.

Dasselbe Salz bildet sich auch ohne Alkoholzusatz, wenn man zu einer concentrirten Cyankaliumlösung so viel der essigsauren Manganlösung setzt, dafs eben ein bleibender Niederschlag entsteht, dann rasch filtrirt und die Lösung an einen kühlen Ort stellt. In beliebig grofser Quantität aber läfst sich das Salz dadurch erhalten, dafs man in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Mangan Stücke festen Cyankaliums legt und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzufügt. Es scheidet sich dann zuerst die grüne Verbindung ab, aber allmälig verschwindet diese wieder und es bildet sich an der Oberfläche des Cyankaliums eine Kruste von tiefblauen Krystallen. Durch sorgfältiges Reguliren des Mengenverhältnisses der Manganlösung, des Cyankaliums und des Wassers lässt sich auf diese Weise fast alles vorhandene Mangan in die blaue Verbindung überführen.

Es ist auffällig, dafs die Lösungen, aus denen sich dieses tiefblaue Salz abscheidet, selbst in concentrirtem Zu-

stande nahezu farblos oder höchstens schwach gelb gefärbt sind.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches es an der Luft und namentlich über Schwefelsäure sehr rasch verliert. Schon nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure ist es vollständig wasserfrei, hat dann aber seine blaue Farbe verloren und ist undurchsichtig grau violett geworden. In Berührung mit Cyankaliumlösung kehrt die ursprüngliche blaue Farbe sofort zurück.

Das über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $MnCy_2 + 4KCy$.

I. 0,6479 Grm. der grofsen blauen Krystalle, die 24 Stunden über Schwefelsäure gestanden hatten, verloren bei 100° nicht an Gewicht und lieferten auf die oben beschriebene Weise analysirt 0,14782 MnS = 0,09345 Mn und 0,61425 K_2SO_4 = 0,2757 K.

II. 0,45875 Grm. des mit Alkohol erhaltenen und bei 100° getrockneten blauen Niederschlages gaben 0,10539 MnS = 0,06663 Mn.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
Mn	55	14,97	14,42	14,68
4 K	156,4	42,56	42,55	—
6(CN)	156	42,47	—	—
	367,4	100,00		

Die Krystallwasserbestimmung ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weil das Salz so aufserordentlich leicht verwittert. Wir haben die aus der Lösung herausgenommenen grofsen Krystalle mit Fliefspapier von der anhängenden Mutterlauge möglichst befreit, dann mit verdünntem Alkohol abgewaschen, hierauf wieder mit Papier abgetrocknet und sie endlich noch kurze Zeit einem Luftstrom von 30 bis 40° ausgesetzt. Alle diese Operationen wurden sehr rasch nach einander ausgeführt.

I. 0,2115 Grm. der so behandelten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0265 H_2O.

II. 0,28887 Grm. verloren 0,03662 H_2O.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$MnCy_2 + 4KCy$	367,4	87,19	—	—
$3H_2O$	54	12,81	12,53	12,68
	421,4	100,00		

Das Mangancyanür-Cyankalium ist demnach nach der Formel $MnCy_2 + 4KCy + 3H_2O$ zusammengesetzt. Diese Formel entspricht vollständig der des gelben Blutlaugensalzes $FeCy_2 + 4KCy + 3H_2O$, mit welchem das Salz auch isomorph zu sein scheint.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Mangancyanür-Cyankaliums gegen Wasser. Die blauen Krystalle lösen sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur leicht zu einer ganz klaren, fast farblosen Flüssigkeit auf, aber nach kurzem Stehen trübt sich diese Lösung von selbst, und nach und nach scheidet sich daraus ein grüner Niederschlag ab, der sich mit ausgekochtem Wasser auswaschen, neben Schwefelsäure trocknen und auf 100° erhitzen läfst, ohne sich zu zersetzen.

0,3966 Grm. der so erhaltenen Verbindung lieferten 0,20721 MnS = 0,13099 Mn und 0,19728 K_2SO_4 = 0,08856 K.

	Berechnet		Gefunden
Mn	55	31,96	33,03
K	39,1	22,72	22,33
3(CN)	78	45,32	—
	172,1	100,00	

Der Niederschlag hat demnach dieselbe Zusammensetzung, wie der oben beschriebene, direct aus Cyankalium und essigsaurem Mangan erhaltene (S. 159), und auch in seinen Eigenschaften stimmt er vollständig mit demselben überein. Das Mangancyanür-Cyankalium zersetzt sich also in wässeriger Lösung freiwillig nach der Gleichung :

$$(MnCy_2 + 4KCy) = (MnCy_2 + KCy) + 3KCy.$$

Die Hälfte des in dem Salze enthaltenen Cyans spaltet

sich als Cyankalium ab, und diese Zersetzung ist vollständig analog derjenigen, welche das gelbe Blutlaugensalz beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet, wobei bekanntlich ebenfalls nur die Hälfte des vorhandenen Cyans als Blausäure entwickelt wird und ein Salz von analoger Zusammensetzung zurückbleibt.

Siedendes Wasser zersetzt das Mangancyanür-Cyankalium sofort unter Abscheidung von Manganoxydhydrat. Kalter Alkohol löst und zersetzt das Salz anfänglich nicht, aber nach einigen Tagen wird es oberflächlich oxydirt und braun; heifser Alkohol zersetzt es rascher, aber doch viel langsamer, als Wasser. Bei Gegenwart von Cyankalium wird das Salz auch durch Wasser nur langsam zersetzt. Die Lösung bleibt klar, aber fügt man nach mehreren Tagen Alkohol zu derselben, so bildet sich kein blauer Niederschlag mehr, sondern ein rother von Mangancyanid-Cyankalium. Aus diesem Grunde darf man auch die aus Cyankaliumlösung erhaltenen grofsen blauen Krystalle nicht zu lange in der Mutterlauge liegen lassen, denn nach 1 bis 2 Tagen schon lösen sie sich wieder vollständig auf und man erhält sie dann auch bei sehr starker Abkühlung nicht wieder.

In einem Kohlenwasserstoff lassen sich die blauen Krystalle unverändert aufbewahren.

Beim Erhitzen auf 100° wird das trockene Salz nicht verändert, aber bei 200° zersetzt es sich und verwandelt sich in eine braune Masse.

Die frisch bereitete wässerige Lösung des reinen Mangancyanür-Cyankaliums giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, essigsaurer Thonerde und salpetersaurem Uranoxyd keine Niederschläge, mit essigsaurem Manganoxydul einen hellbraunen Niederschlag, mit oxydfreiem Eisenvitriol sowohl wie mit Eisenchlorid dunkelblaue, dem Berlinerblau ähnliche Niederschläge, mit Chlorkobalt einen purpurbraunen, mit

Chlornickel einen graulichen, mit essigsaurem Blei einen gelben, mit Zinnchlorür einen apfelgrünen, mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silber einen schmutzig-weifsen und mit Goldchlorid einen dunkelbraunen Niederschlag. Platinchlorid' wird durch die Lösung des Salzes nicht gefällt, aber nach einiger Zeit scheidet sich Kaliumplatinchlorid ab. Die meisten dieser Niederschläge sind leicht veränderlich und lassen sich nicht ohne Zersetzung mit Wasser auswaschen. Wir haben bei mehreren derselben vergeblich versucht, sie in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten. Es ist daher schwer zu sagen, ob sie eine constante und analoge Zusammensetzung haben, wie die durch Blutlaugensalz bewirkten Niederschläge, oder ob sie nur Gemenge sind. Die krystallinische Beschaffenheit einiger derselben aber scheint auf eine bestimmte chemische Verbindung hinzudeuten.

Salzsäure scheidet aus der frisch bereiteten Lösung des blauen Salzes einen schmutzig-weifsen, leicht zersetzbaren, im Ueberschufs der Säure leicht löslichen Niederschlag ab. Schwefelalkalien fällen Schwefelmangan, aber erst nach einiger Zeit.

II. *Mangancyanid-Cyankalium.*

Wenn man die blauen Krystalle des Mangancyanür-Cyankaliums einige Tage in der cyankaliumhaltigen Mutterlauge an der Luft stehen läfst, so lösen sie sich auf und gehen ohne Abscheidung von Manganoxydhydrat in Mangancyanid-Cyankalium über. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man die aus der Lösung herausgenommenen Krystalle, ohne sie vorher abzuwaschen, an der Luft liegen läfst; denn die kleine Menge der anhaftenden Mutterlauge reicht hin, um diese Veränderung zu bewirken. Sie färben sich dann roth und lösen sich nachher in Wasser zu einer rothen Flüssigkeit klar auf. Sehr rasch, aber unter Abscheidung von Man-

ganoxydhydrat, erfolgt diese Umwandlung, wenn man die Lösung des blauen Salzes zum Sieden erhitzt oder im Wasserbade auf ein geringes Volumen verdunstet. Im letzteren Falle scheidet sich eine rothe Masse ab, welche sich unter Zurücklassung von Manganoxydhydrat in Wasser mit intensiv blutrother Farbe auflöst. Versetzt man diese Lösung mit etwas Cyankalium und läfst sie neben Schwefelsäure freiwillig verdunsten, so wird ihre Farbe immer schwächer und schliefslich scheiden sich aus der fast farblos gewordenen Lösung grofse, stark glänzende und vollkommen durchsichtige Krystalle ab, welche nahezu die Farbe des Nitroprussidnatriums besitzen. Meistens bestehen diese aus säulenförmigen Prismen, die beim langsamen Verdunsten der Lösung sehr leicht in der Gröfse von mehreren Zollen erhalten werden können; einmal aber, als die Lösung nur eben den Boden des flachen Krystallisationsgefäfses bedeckte, erhielten wir grofse sechseckige Tafeln von derselben Farbe. In beiden Krystallformen ist das Salz wasserfrei und hat die von Rammelsberg*) gefundene Zusammensetzung.

0,5235 Grm. lieferten 0,13746 MnS = 0,0869 Mn und 0,1476 K_2SO_4 = 0,13746 K.

	Berechnet		Gefunden
Mn	55	16,75	16,60
3 K	117,3	35,73	35,81
6(CN)	156	47,52	—
	328,3	100,00	

Das Salz ist demnach dem rothen Blutlaugensalz analog zusammengesetzt, mit welchem es auch isomorph ist, wie schon Handl**) gefunden hat. Es entsteht aus dem Mangan-

*) Pogg. Ann. XLII, 117.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1859, 276.

cyanür-Cyankalium, ebenso wie das rothe Blutlaugensalz aus dem gelben, durch Oxydation; während aber beim Ferrocyankalium ein starkes Oxydationsmittel erforderlich ist, genügt bei der entsprechenden Manganverbindung dazu schon der Sauerstoff der Luft. Schwieriger ist die momentane Bildung des rothen Salzes beim Kochen der wässerigen Lösung des blauen Salzes zu erklären. Sehr wahrscheinlich findet dabei Zersetzung des Wassers statt. Die gleichzeitige Abscheidung von Manganoxydhydrat ist vielleicht die Folge einer secundären Reaction, denn auch das reine Salz scheidet beim Kochen seiner wässerigen Lösung Manganoxydhydrat ab, und wenn man das Erhitzen hinreichend lange fortsetzt und das verdampfende Wasser erneuert, bleibt keine Spur von Mangan gelöst. Aus diesem Grunde läfst sich das Salz auch nicht gut aus reinem Wasser umkrystallisiren. Die Gegenwart von Cyankalium macht das Salz beständiger.

Mit neutralen Metallsalzlösungen giebt die frisch bereitete Lösung des rothen Salzes folgende Reactionen. Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, essigsaure Thonerde, salpetersaures Uranoxyd und Platinchlorid geben keine Niederschläge; Chlorkobalt, schwefelsaures Nickel, Quecksilberchlorid und essigsaures Blei erzeugen braune Fällungen; schwefelsaures Kupfer giebt einen grauen, salpetersaures Silber einen gelblichbraunen, oxydfreier Eisenvitriol einen blauen, dem Berlinerblau ähnlichen Niederschlag; Eisenchlorid bewirkt keine Fällung, sondern giebt eine blaue Lösung, aus welcher sich nach längerem Stehen braune Flocken abscheiden. Zinnchlorür giebt einen weifsen, essigsaures Manganoxydul einen fleischrothen Niederschlag, der nach Rammelsberg dem Berlinerblau analog zusammengesetzt ist. Die meisten dieser Niederschläge sind, wie beim

Cyanürsalz, nicht sehr beständig und lassen sich nicht ohne Zersetzung auswaschen.

Verdünnte Salzsäure und Salpetersäure erzeugen in der frisch bereiteten Lösung des rothen Salzes keine Fällung, wiewohl der Geruch nach Blausäure sehr deutlich auftritt. Schwefelalkalien fällen langsam Schwefelmangan.

III. *Mangancyanür-Cyannatrium.*

Versetzt man eine Lösung von Cyannatrium (aus Blausäure und Natronlauge bereitet) tropfenweise mit essigsaurem Mangan, so treten genau dieselben Erscheinungen wie bei der Darstellung des Kaliumsalzes auf. Zuerst scheidet sich ein gelblich-weifser Körper ab, der beim Umschütteln wieder gelöst wird; dann fällt ein blaugrüner, in überschüssigem Cyannatrium leicht löslicher Niederschlag. Diese Lösung scheidet, wenn sie concentrirt ist und namentlich wenn man sie auf Eis stellt, sehr bald grofse, durchsichtige, prachtvoll ausgebildete Octaëder von amethystrother Farbe ab. Die Krystallisationsfähigkeit dieses Salzes ist sehr grofs. Versetzt man die Lösung mit Alkohol, bis eine bleibende Trübung eintritt, so krystallisirt das Salz in langen, ebenso gefärbten Spiefsen.

Die Krystalle verwittern noch rascher, als die der Kaliumverbindung, werden violettblau und verlieren ihre Durchsichtigkeit. Die Krystallwasserbestimmung wurde in ähnlicher Weise wie beim Kaliumsalz ausgeführt, das Trocknen im Luftstrome von 30 bis 40° aber nur so lange fortgesetzt, bis einige Krystalle anfingen ihre Farbe zu ändern. Dann wurden möglichst schnell die noch unveränderten herausgesucht, gewogen und auf 100° erhitzt. In beiden Formen enthielt das Salz dieselbe Menge Krystallwasser.

I. 0,6645 Grm. der octaëdrischen Krystalle verloren 0,2125 H_2O.

II. 0,823 Grm. der mit Alkohol erhaltenen Spiefse verloren 0,26275 H_2O.

III. 0,14512 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0413 MnS = 0,0261 Mn und 0,13668 Na_2SO_4 = 0,04427 Na.

IV. 0,6843 Grm. gaben 0,19278 MnS = 0,12187 Mn und 0,64659 Na_2SO_4 = 0,20946 Na.

V. 0,5215 Grm. gaben 0,14653 MnS = 0,09241 Mn und 0,4918 Na_2SO_4 = 0,15932 Na.

	Berechnet		Gefunden		
			III.	IV.	V.
Mn	55	18,15	17,99	17,81	17,72
4 Na	92	30,36	30,50	30,61	30,55
6(CN)	156	51,49	—	—	—
	303	100,00			

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$MnCy_2 + 4\,NaCy$	303	67,78	—	—
$8\,H_2O$	144	32,22	31,97	31,92
	447	100,00		

Die Zusammensetzung des Mangancyanür-Cyannatriums läfst sich demnach durch die Formel $MnCy_2 + 4\,NaCy + 8\,H_2O$ ausdrücken. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser weniger als das analoge Eisencyanür-Cyannatrium.

In kaltem Wasser löst es sich leicht zu einer klaren, schwach gelben Lösung, welche sich nach einiger Zeit trübt und allmälig einen blaugrünen Niederschlag absetzt. Es verhält sich das Salz also genau so, wie die entsprechende Kaliumverbindung, und der grüne Niederschlag ist unzweifelhaft nach der Formel $MnCy_2 + NaCy$ zusammengesetzt. Wir hielten es für überflüssig, denselben zu analysiren.

IV. *Mangancyanid-Cyannatrium.*

Wir erhielten dieses Salz genau auf dieselbe Weise, wie die entsprechende Kaliumverbindung. Das amethystrothe Cyanürsalz geht sowohl beim Verweilen in der Mutterlauge, wie beim Kochen seiner Lösung eben so leicht und unter

denselben Erscheinungen in das Cyanidsalz über, wie das blaue Mangancyanür-Cyankalium.

Das Mangancyanid-Cyannatrium krystallisirt aus einer Lösung, die freies Cyannatrium enthält, entweder in Octaëdern, die bei auffallendem Licht beinahe schwarz, bei durchfallendem blafsviolett sind, oder in rothen Prismen, die dem rothen Kaliumsalze sehr ähnlich aussehen.

Die verschiedene Form hängt von einem verschiedenen Krystallwassergehalt ab; aber beide Arten von Krystallen verwittern so leicht, dafs uns trotz aller Vorsicht eine genaue Bestimmung des Wassers nicht gelang.

I. 0,452 Grm. der schwarzen Krystalle verloren bei 100° 0,09643 H_2O = 21,16 pC.

Die Formel $MnCy_3 + 3 NaCy + 4 H_2O$ verlangt 20,45 pC., die Formel $MnCy_3 + 3 NaCy + 4^1/_2 H_2O$ 22,43 pC. H_2O.

II. 0,1615 Grm. der rothen Krystalle verloren bei 100° 0,02025 H_2O = 12,53 pC.

Die Formel $MnCy_3 + 3 NaCy + 2 H_2O$ verlangt 11,39 pC., die Formel $MnCy_3 + 3 NaCy + 2^1/_2 H_2O$ 13,84 pC.

Diese Bestimmungen, obwohl sie nicht sehr genau sind, machen es doch wahrscheinlich, dafs das dunkele octaëdrische Salz 4 Mol., das rothe dagegen nur 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Es war uns unmöglich, die Verhältnisse zu präcisiren, unter welchen sich eine der beiden Krystallformen bildet; denn wir erhielten bei mehrmaligem Umkrystallisiren desselben Salzes, unter anscheinend denselben Verhältnissen, bald die eine, bald die andere Form.

Gegen Wasser verhält sich das Salz genau so, wie die entsprechende Kaliumverbindung.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab folgende Zahlen :

0,4281 Grm. lieferten 0,13165 MnS = 0,08321 Mn und 0,3281 Na_2SO_4 = 0,10629 Na.

	Berechnet		Gefunden
Mn	55	19,64	19,44
3 Na	69	24,64	24,83
6(GN)	156	55,72	—
	280	100,00	

V. *Mangancyanür-Cyanammonium.*

Fügt man zu einer (aus Ammoniak und wässeriger Blausäure bereiteten) Lösung von Cyanammonium tropfenweise essigsaures Mangan, so fällt zuerst ein ganz weifser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder auflöst, wenn die Cyanammoniumlösung concentrirt ist. Fügt man mehr Manganlösung hinzu, so fällt ein grünlicher Niederschlag, der sich auswaschen und neben Schwefelsäure trocknen läfst, aber bei 100° zersetzt wird. Die Analyse (s. unten I und II) zeigte, dafs er nach der Formel $MnCy_2 + NH_4Cy$, also den bei Anwendung von Cyankalium oder Cyannatrium entstehenden grünen Niederschlägen völlig analog zusammengesetzt ist. In überschüssigem concentrirtem Cyanammonium löst er sich fast vollständig zu einer gelben Lösung auf. Diese enthält unzweifelhaft ein Salz $MnCy_2 + 4\ NH_4Cy$, welches wir aber nicht daraus abzuscheiden vermochten. Setzt man die Lösung an einen kühlen Ort, so scheidet sich, selbst wenn ziemlich viel überschüssiges Cyanammonium vorhanden ist, doch nach einiger Zeit der unveränderte grünliche Niederschlag wieder ab. Alkohol erzeugt in der frisch bereiteten klaren Lösung sofort eine starke Fällung, aber der Niederschlag ist ebenfalls nichts Anderes, als das grüne Salz (s. unten Analyse III). Beim Verdunsten der frisch bereiteten Lösung wird derselbe Körper (Analyse IV) abgeschieden. Dabei färbt sich die Flüssigkeit zwar roth, aber sie enthält nur eine kaum noch nachweisbare Spur von Mangan.

Das Mangancyanür-Cyanammonium unterscheidet sich demnach durch seine leichtere Zersetzbarkeit wesentlich von den entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen. Es erleidet auch bei Gegenwart von überschüssigem Cyanammonium dieselben Zersetzungen, welche jene Verbindungen nur in Berührung mit reinem Wasser zeigen.

I. 0,3321 Grm. gaben 0,19227 MnS = 0,12154 Mn.

II. 0,1236 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 0,05536 NH_3 = 0,04559 N.

III. 0,13485 Grm. gaben 0,07004 MnS = 0,04428 Mn.

IV. 0,4214 Grm. gaben 0,24165 MnS = 0,15288 Mn.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
Mn	55	36,42	36,59	—	36,18	36,28
4 H	4	2,65	—	—	—	—
3 C	36	23,84	—	—	—	—
4 N	56	37,09	—	36,88	—	—
	151	100,00				

VI. *Mangancyanür-Cyanbaryum.*

Beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Cyanbaryum (durch Auflösen von festem Barythydrat in concentrirter Blausäure bereitet) mit essigsaurem Mangan erhält man unter ähnlichen Erscheinungen, wie bei den vorher beschriebenen Salzen, eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen kleine, rein blaue, zu concentrischen Gruppen vereinigte Krystalle abscheiden. Um das Salz rein und frei von kohlensaurem Baryum zu erhalten, mufs man es in einem kohlensäurefreien Raume krystallisiren lassen. Es ist beständiger, als die Alkalisalze. Kaltes Wasser löst und zersetzt es nur langsam. Es enthält Krystallwasser, welches über Schwefelsäure langsam, bei 100° rasch entweicht. Das bei 100° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $MnCy_2 + 2BaCy_2$.

Zur Analyse wurde es in heifser verdünnter Salzsäure

gelöst, das Barynm mit Schwefelsäure und aus dem Filtrate das Mangan mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt.

0,5133 Grm. gaben 0,0900 MnS = 0,05691 Mn und 0,4960 $BaSO_4$ = 0,2916 Ba.

	Berechnet		Gefunden
Mn	55	11,34	11,09
2Ba	274	56,50	56,80
6(CN)	156	32,16	—
	485	100,00.	

VII. *Mangancyanid-Cyanbaryum.*

Bei längerem Verweilen in der Mutterlauge geht das Mangancyanür-Cyanbaryum eben so, wie die Alkalisalze, in diese Verbindung über und die Umwandlung erfolgt auch hier rascher beim Erwärmen. Dampft man die gelbe Lösung im Wasserbade ab, so bleibt eine rothe Masse zurück, die sich zum gröfsten Theile in Wasser mit rother Farbe auflöst. Diese Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten neben Schwefelsäure und Aetzkalk eine hellrothe krystallinische Masse ab, aus der wir auch durch nochmaliges Lösen in cyanbaryumhaltigem Wasser und freiwilliges Verdunsten keine regelmäfsigen Krystalle erhalten konnten.

Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei und nach der Formel $2(MnCy_3) + 3(BaCy_2)$ zusammengesetzt.

0,63425 Grm. gaben 0,10254 MnS = 0,08315 Mn und 0,53439 $BaSO_4$ = 0,31421 Ba.

	Berechnet		Gefunden
2Mn	110	13,21	13,11
3Ba	411	49,34	49,52
12(CN)	312	37,45	—
	833	100,00	

VIII. *Mangancyanür-Cyancalcium.*

Wir erhielten dieses Salz durch Vermischen von essigsaurem Mangan mit einem geringen Ueberschufs einer frisch bereiteten Lösung von Cyancalcium und Ausfällen mit Alkohol. Es schied sich als ein krystallinischer blauer Niederschlag ab. Zur Analyse wurde das getrocknete Salz in Salzsäure gelöst, die Lösung mit essigsaurem Natron versetzt, mit Chlorgas gesättigt und das Mangan durch einen kleinen Ueberschufs von Ammoniak gefällt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks wurde der Nirderschlag abfiltrirt, geglüht und gewogen. Aus dem Filtrat wurde das Calcium auf gewöhnliche Weise mit oxalsaurem Ammonium gefällt.

0,64025 Grm. gaben 0,16607 Mn_3O_4 = 0,11966 Mn und 0,24839 CaO = 0,17725 Ca.

	Berechnet		Gefunden
Mn	55	18,90	18,68
2 Ca	80	27,49	27,70
6(CN)	156	58,61	—
	291	100,00	

Das Salz hat demnach die Zusammensetzung $MnCy_2 + 2\,CaCy_2$. Es verhält sich genau wie das Baryumsalz und geht beim Verdunsten seiner mit überschüssigem Cyancalcium versetzten Lösung in einer kohlensäurefreien Atmosphäre in das *Cyanidsalz* $2\,(MnCy_3) + 3\,(CaCy_2)$ über, welches wir indefs nicht in gut ausgebildeten Krystallen, sondern nur als hellrothe krystallinische Masse erhalten konnten.

0,97362 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2686 Mn_3O_4 = 0,19354 Mn und 0,74806 $CaSO_4$ = 0,22001 Ca.

	Berechnet		Gefunden
2 Mn	110	20,29	19,88
3 Ca	120	22,14	22,60
12(CN)	312	57,57	—
	542	100,00	

Diese Versuche zeigen, dafs das Mangan sich bei der Bildung von Doppelcyaniden vollständig analog dem Eisen verhält. Alle Verbindungen sind nach denselben allgemeinen Formeln wie die Eisenverbindungen zusammengesetzt. In Betreff der Eigenschaften tritt indefs eine nicht unwesentliche Verschiedenheit hervor; denn während die Eisendoppelcyanide sehr feste und beständige Verbindungen sind, ist bei den entsprechenden Manganverbindungen, die sich sämmtlich durch ihre prachtvollen Farben so sehr auszeichnen, gerade die aufserordentlich leichte Zersetzbarkeit ein characteristisches Merkmal.

Göttingen, den 12. August 1867.

Ueber das intermediäre Anhydrid von Kieselsäure und Essigsäure;

von *C. Friedel* und *A. Ladenburg* *).

Gerhardt's Entdeckung der Anhydride einbasischer Säuren hat bis jetzt noch nicht zu der von gemischten Anhydriden mehrbasischer Säuren mit ein- oder mehrbasischen Säuren geführt; wir meinen solche, in denen kein typischer Wasserstoff mehr vorhanden, sondern derselbe vollständig gegen Säureradicale ausgetauscht ist.

Freilich sind mehrere Reactionen bekannt, in denen derartige Körper sich hätten bilden können; doch ist es den Autoren niemals gelungen, die Verbindungen zu isoliren. So haben Kämmerer und Carius im Jahre 1864 **) Chlor-

*) Der franz. Acad. den 14. Januar 1867 mitgetheilt.

**) S. diese Annalen CXXXI, 153.

acetyl und Chlorbenzoyl auf schwefelsaures Silber einwirken lassen; dieselben beschreiben aber nicht das Product der Reaction, sondern nur die Verbindungen, die daraus mit Wasser entstehen. Die so gebildeten Acet- und Benzoschwefelsäuren scheinen dafür zu sprechen, dafs die beiden typischen Wasserstoffatome der Schwefelsäure nicht gleichwerthig sind, eine Vermuthung, die auch durch andere Reactionen gerechtfertigt wird (z. B. die Bildung von Phenylsulfhydrat aus Sulfobenzolchlorür). Auch der von Menschutkine*) aus Chloracetyl und phosphoriger Säure erhaltene Körper reiht sich hier an; doch konnte auch dieser nicht rein erhalten werden und wurde nur das Zersetzungsproduct mit Wasser, die acetopyrophosphorige Säure, genauer untersucht. Das Anhydrid, das dieser Chemiker im unreinen Zustand unter Händen hatte, gehört übrigens insofern nicht hierher, als es nur ein primäres gewesen sein kann, also noch typischen Wasserstoff enthielt. Schliefslich wollen wir nicht unerwähnt lassen, dafs Schützenberger gelegentlich**) mehrere Reactionen angiebt, bei denen sich gemischte Anhydride bilden können, ohne jedoch die Producte wirklich isolirt zu haben.

Uns ist es gelungen, das gemischte Anhydrid von Kiesel- und Essigsäure rein zu erhalten, und mufs diefs als der erste Körper dieser Klasse von Verbindungen angesehen werden. Man erhält ihn sehr leicht durch Einwirkung von Chloracetyl auf Essigsäure oder Essigsäureanhydrid.

Die Reaction läfst sich im einen oder anderen Falle durch folgende zwei Gleichungen veranschaulichen :

$$SiCl_4 + 4\,\Theta_2H_4\Theta_2 = Si\Theta_4(\Theta_2H_3\Theta)_4 + 4\,HCl$$

oder $$SiCl_4 + 4\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = Si\Theta_4(\Theta_2H_3\Theta)_4 + 4\,\Theta_2H_3\Theta Cl.$$

---

*) S. d. Ann. CXXXIII, 317.

**) S. dessen Thèse, Paris 1863.

Im ersten Falle entweicht das Chlor des Chlorsiliciums als Salzsäure, im zweiten Falle bildet sich Chloracetyl, dessen Gegenwart wir nachgewiesen haben.

Die beste Art, das neue Anhydrid darzustellen, besteht darin, ein Gemenge von möglichst wasserfreier Essigsäure und Essigsäureanhydrid anzuwenden; man setzt dann etwas weniger als die theoretische Menge Chlorsilicium zu und erhitzt das Ganze in einem Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist. Hört die Salzsäureentwickelung auf, so läfst man erkalten und erhält dann entweder sogleich oder nach einigen Stunden eine schöne Krystallisation des intermediären Anhydrids. Man giefst dann die überstehende Flüssigkeit ab, wascht mehrmals mit kleinen Mengen von trockenem und alkoholfreiem Aether und trocknet schliefslich in einem trockenen Luftstrome.

Das so erhaltene Anhydrid stellt eine weifse krystallinische Masse dar. Es ist die erste organische Siliciumverbindung, die in krystallisirtem Zustand erhalten wurde. Es war bis jetzt nicht möglich, die Krystallform derselben zu bestimmen; dem Aussehen nach scheint sie dem quadratischen Systeme anzugehören. Der Körper zieht an der Luft sehr rasch Wasser an; mit demselben vermischt zischt er heftig und zersetzt sich in Kieselsäure, die sich als Gallerte ausscheidet, und in Essigsäure.

Die Verbindung läfst sich bei gewöhnlichem Druck nicht destilliren, sondern zersetzt sich zwischen 160 und 170°; es destillirt dann Essigsäureanhydrid über, und Kieselsäure, die durch Kohle braun gefärbt ist, bleibt zurück. Wird der Druck aber auf 5 bis 6 Millimeter Quecksilber reducirt, so läfst sich die Destillation leicht bewerkstelligen. Man erhält dann als Destillat eine weifse krystallinische Masse, die bei 110° schmilzt. Fast während der ganzen Destillation zeigte das Thermometer 148°.

Die Verbindung gab sowohl nach der Destillation, als auch vorher, nach dem Waschen mit Aether und Trocknen, bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $SiΘ_4(Є_2H_3Θ)_4$ übereinstimmen, wie folgende Resultate zeigen :

I. 0,6905 Grm. Substanz gaben 0,9135 Kohlensäure u. 0,2665 Wasser.

II. 0,209 Grm. Substanz gaben 0,049 Kieselsäure.

III. 0,7717 Grm. Substanz gaben 1,1823 Kieselsäure.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	36,06	—	—	36,36
H	4,29	—	—	4,54
Si	—	10,93	11,03	10,61

Man sieht, dafs das Anhydrid dem von Ebelmen entdeckten Kieselsäureäther entspricht, und kann es aus diesem entstanden gedacht werden durch die Substitution von Θ statt H_2 in jedem der vier Gruppen Aethyl.

Der Eine von uns in Gemeinschaft mit Crafts *) hat schon ein Aethylderivat dieses Anhydrids, die Verbindung

$$SiΘ^4(Є^2H^3Θ)(Є^2H^5)^3,$$

durch Erhitzen des Kieselsäureäthers mit wasserfreier Essigsäure erhalten.

Durch Alkohol wird das Anhydrid unter Bildung von Essigäther und Abscheidung einer Kieselsäuregallerte zersetzt. In wasser- und alkoholfreiem Aether löst es sich beim Erwärmen besonders leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten. Erhitzt man eine solche Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, so findet eine Zersetzung in Kieselsäure und Essigsäureanhydrid statt; die Bildung von Essigäther und Kieselsäureäther konnten wir aber nicht nachweisen. — Durch trockenes Ammoniak erhält man Acetamid und Kieselsäure.

Wendet man zur Darstellung des Anhydrids wasser-

*) Diese Annalen CXXVII, 28.

haltige Essigsäure an, so erhält man eine gallertartige Masse, welche vielleicht aus Körpern besteht, die den Polykieselsäuren und Polykieselsäureäthern entspricht.

Beim Erhitzen von Dreifach-Chlorphorphor mit Essigsäureanhydrid bildet sich sehr bald ein weifses Pulver, welches, nachdem es von der Flüssigkeit getrennt ist, die Elemente der phosphorigen und Essigsäure, aber gleichzeitig auch Chlor enthält. Sucht man die Reaction weiter zu treiben, d. h. fährt man mit dem Erhitzen fort, so wird die Masse braun und teigartig.

Titanchlorür wirkt sehr heftig auf Essigsäureanhydrid ein und entsteht auch hier ein fester Körper, dessen Eigenschaften wir aber noch nicht näher studirt haben.

Zum Schlusse wollen wir noch bemerken, dafs uns die Existenz des Kiesel-Essigsäureanhydrids die Erklärung einer kürzlich von Broughton entdeckten Reaction*) zu geben scheint. Dieser Chemiker erhitzte Schwefelkohlenstoff und essigsaures Blei auf 165° und erhielt Essigsäureanhydrid. Wir glauben, dafs sich hierbei zuerst ein intermediäres Anhydrid von Kohlensäure und Essigsäure, dem Basset'schen Aether entsprechend, gebildet, hat nach der Gleichung :

$$CS_2 + 2(C_2H_3O_2)_2Pb = 2PbS + C(C_2H_3O_2)_4,$$

dafs dieses Anhydrid aber bei der Temperatur der Reaction sich zersetzt in Kohlensäure und Essigsäureanhydrid, ebenso wie sich das hier beschriebene Anhydrid zersetzt in Kieselsäure und Essigsäureanhydrid.

---

*) Diese Annalen Suppl. IV, 118.

Ueber ein Mercaptan des Siliciums*);

von *Denselben.*

Unter allen bisher genauer untersuchten Verbindungen des Siliciums giebt es nur eine, deren Formel im Widerspruch steht mit dem fast allgemein angenommenen Atomgewicht dieses Elements (Si = 28). Es ist diefs ein von Pierre**) dargestellter Körper, für den Derselbe, gestützt auf mehrere Analysen und eine Dampfdichtebestimmung, die Formel $SiCl_2S$(Si = 21, S = 16) aufgestellt hat. Rechnet man diese auf Si = 28 und S = 32 um, so wird der einfachste Ausdruck derselben $Si_3Cl_8S_2$, welche bei dem niedrigen Siedepunkt (über 100°), den der Autor angiebt, sehr unwahrscheinlich erscheint. Dieser Körper könnte daher als Argument gegen die von uns früher vertheidigten Ansichten***) aufgestellt werden; so betrachtet auch Pierre die Existenz desselben als entscheidend für die Richtigkeit der Formel SiO_3. Wir haben aus diesem Grunde von Neuem eine Untersuchung dieser Verbindung unternommen in der Hoffnung, auch diesen Körper in die Zahl derer einreihen zu können, für welche das Atomgewicht 28 des Siliciums und dessen Tetratomicität anwendbar ist.

Zwei Umstände waren es vor Allem, die uns berechtigten zu glauben, für den Körper von Pierre eine andere Formel zu finden: 1) hat derselbe keinen festen Siedepunkt und war daher wahrscheinlich ein Gemenge von Körpern, da er aus einer chlorsilicium-haltigen Flüssigkeit durch nur einmalige Destillation erhalten war, und 2) stimmte die Dampf-

---

*) Der franz. Acad. den 24. Juni 1867 mitgetheilt.

**) Diese Ann. LXIV, 259.

***) Diese Ann. CXLIII, 118.

dichte nur dadurch mit der aus der Formel berechneten überein, dafs der Verfasser eine Condensation auf drei Volumina annahm.

Zur Darstellung des Körpers benutzten wir die von Pierre angegebene Methode, d. h. leiteten trockenes Schwefelwasserstoffgas an die Oberfläche einer Schichte Chlorsilicium und dann durch eine zum Rothglühen erhitzte Porcellanröhre. Zur Condensation der sich bildenden Verbindungen wurden zwei Uförmige Röhren angewandt, die auf — 10° abgekühlt waren. Die Operation ist eine sehr langwierige, da die Ausbeute, wie schon Pierre angiebt, eine geringe ist. Wir haben aus ungefähr 250 Grm. Chlorsilicium 85 Grm. Product erhalten und zur Darstellung acht Tage gebraucht.

Die so gewonnene Flüssigkeit begann bei 63° zu sieden und gingen bei 130° die letzten Tropfen über. In dem Destillationsgefäfs bleibt übrigens ein Rückstand, der aus Schwefelsilicium und Schwefel besteht. Nach fünf fractionirten Destillationen, bei denen sich der Siedepunkt immer mehr erniedrigte, war das Verhältnifs ungefähr folgendes geworden :

Von 59	bis	67°	35	Grm.
67	„	90	5	„
90	„	95	10	„
95	„	97	20	„
97	„	100	5	„
Ueber 100			5	„

Der niedrigst siedende Theil war offenbar Chlorsilicium, das in reinem Zustand bei 59° siedet; diese Fraction war ganz schwefelfrei. Der zwischen 95 und 97° siedende Theil war dagegen sehr schwefelhaltig und schien uns der von Pierre untersuchte Körper im Zustand der Reinheit.

Zur Bestimmung des Siliciums und des Chlors der Verbindung ward eine in einem Kügelchen von bekanntem

Gewicht gewogene Menge in ein mit verdünntem Ammoniak gefülltes Rohr gebracht und dasselbe zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde das Kügelchen zerschlagen, wodurch die Substanz in Kieselsäure, Chlor- und Schwefelammonium zerlegt wird. Ist die Reaction beendet, so wird der Röhreninhalt in einer Platinschale zur Trockne verdampft, in Wasser gelöst, Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrat das Cl als AgCl gefällt und gewogen.

Die Schwefelbestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt, d. h. es wurde die Substanz mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr oxydirt, der Röhreninhalt mit Ammoniak übersättigt, zur Trockne verdampft, Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrat die Schwefelsäure durch BaCl gefällt.

Diese Analysen führten auf die Formel $SiCl_3S$. Dieselbe schien uns aus mehrfachen Gründen unwahrscheinlich : 1) enthielt sie eine unpaare Anzahl von Atomicitäten oder Aequivalenten, die verdoppelte Formel $Si_2Cl_6S_2$ dagegen stand mit dem Siedepunkt nicht in Einklang; 2) war ihre Bildung nur mit der unwahrscheinlichen Annahme von gleichzeitig entstehendem Wasserstoff denkbar :

$$SiCl_4 + H_2S = SiCl_3S + HCl + H.$$

Diese Betrachtungen führten uns darauf, in der Verbindung 1 Atom Wasserstoff zu vermuthen, und hielten wir es für unsere Pflicht, die Gegenwart desselben auf unwiderlegbare Weise darzuthun. Wir begnügten uns deshalb nicht mit einer Wasserbestimmung, die in der gewöhnlichen Weise, d. h. durch Verbrennung mit Kupferoxyd und wegen der geringen Quantität Wasserstoffs mit 1,2 Grm. Substanz ausgeführt wurde, sondern bestimmten den Wasserstoff auch dem Volumen nach.

Es geschah diefs in der Art der Stickstoffbestimmungen nach Dumas, nur dafs die Verbrennungsröhre mit metalli-

schem, durch H reducirtem Cu statt mit CuO gefüllt wurde. Die Substanz wurde in einem Kügelchen abgewogen, das durch einen Wachspfropfen verschlossen war. Die Luft der Röhre wurde ausgepumpt und dann durch Erhitzen einer Schichte von trockenem kohlensaurem Blei durch Kohlensäure ersetzt. Nachdem das entweichende Gas vollständig durch Kalilauge absorbirt wurde, ward die Verbindung mit der Luftpumpe unterbrochen und das Gas in einer graduirten, über Quecksilber stehenden, mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Glocke aufgefangen. Es wurde dann das Cu zum Rothglühen erhitzt, der Wachspfropfen zum Schmelzen gebracht, die Substanz aus dem Kügelchen herausdestillirt und zersetzt. Nach Beendigung der dabei entstehenden Gasentwickelung wurde der in der Röhre gebliebene Wasserstoff durch weiteres Erhitzen des kohlensauren Blei's ausgetrieben. Das erhaltene Gas wurde dann in einem Eudiometer über Wasser gemessen und hierauf nach der Methode von Doyère analysirt. Es bestand ungefähr zu $^2/_3$ aus Wasserstoff, $^1/_3$ war Kohlenoxydgas. Die Anwesenheit des letzteren hat Nichts Auffallendes, da bei der Temperatur der Verbrennung ein Theil Wasserstoff durch die Kohlensäure zu Wasser oxydirt werden konnte, und haben wir auch in der That während der Verbrennung eine kleine Quantität Wasser sich am vorderen Ende des Rohrs condensiren sehen. Da 2 Vol. CO_2 gerade durch 2 Vol. H zu 2 Vol. CO reducirt werden, also das Kohlenoxyd einem gleichen Volum Wasserstoff entspricht, so würde die Summe der Volumina von H und CO das Volumen des in der Substanz enthaltenen Wasserstoffs repräsentiren. Es bleibt hierbei jedoch eine Unsicherheit, indem möglicherweise auch das durch die Zersetzung der Substanz entstehende Silicium die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduciren könnte. — Uebrigens ist die Menge des gebildeten Kohlenoxyds so gering, daſs das Resultat der

Analyse genügend bleibt, gleichgültig, ob man das Volum des CO zu dem des H addirt oder es von dem Totalvolumen abzieht.

I. 0,37492 Grm. Substanz gaben 0,1358 Kieselsäure, 0,9495 AgCl und 0,004 Ag.

II. 0,3335 Grm. Substanz gaben 0,1205 Kieselsäure.

III. 0,3955 Grm. Substanz gaben 0,5535 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,3295 Grm. Substanz gaben 0,1155 Kieselsäure und 0,458 schwefelsauren Baryt.

V. 0,4715 Grm. Substanz gaben 40 CC. Gas bei 16°. Barometerstand 759^{mm} bei 23,5°.

Die Daten der Gasanalyse sind:

Angew. Vol.	20
Vol. + Luft	76
Nach der Explosion	54
Nach der Absorption mit Kali . .	46
Also Vol. des CO = Vol. der CO_2	8
Verminderung d. Vol. durch CO_2bildung	4
7 " " " H_2O "	18
Volum des vorhandenen H	12.

VI. 1,2935 Grm. Substanz gaben 0,0675 Wasser.

	berechnet	gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Si	16,72	16,94	16,86	—	16,36	—	—
Cl_3	63,57	63,16	—	—	—	—	—
S	19,11	—	—	19,22	19,08	—	—
H	0,59	—	—	—	—	0,43-0,71	0,58
	99,99.						

Die Analysen stimmen vollständig mit der Formel $SiCl_3SH$ überein, welche wir durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt haben. Diese wurde nach Gay-Lussac's Methode ausgeführt. Es war dabei:

Das Volum des Dampfes	92 CC.
Die Temperatur des Bades . . .	167,5°
Die Höhe der inneren Hgsäule .	143 MM.
Barometerstand	759,7 MM.
Aeufsere Temperatur	16°
Angewandte Substanz	0,3483.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte zu 5,78; die Formel $SiCl_3SH$ verlangt 5,83.

Der Körper von Pierre ist also ein Siliciumchlorosulfhydrat, das man auch als Trichlorür der Sulfokieselsäure auffassen kann. Seine rationelle Formel kann geschrieben werden $\left.\begin{matrix}SiCl_3\\H\end{matrix}\right\}S$ und erklärt sich seine Bildung aus der Gleichung :

$$SiCl_4 + H_2S = SiCl_3SH + HCl.$$

Diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 96° siedet, nach Schwefelwasserstoff und Chlorsilicium riecht und an feuchter Luft rasch zu Kieselsäure, Chlorwasserstoff und Schwefel zerlegt wird. Der Formel nach besitzt sie einen typischen Wasserstoff; doch ist es uns nicht gelungen, diesen Wasserstoff durch Natrium zu ersetzen.

Bei Beginn der Untersuchung glaubten wir, der Körper würde die Formel $SiCl_2S$ ($Si = 28$, $S = 32$) haben, und hatten versucht, um die umständliche, von Pierre angegebene Methode zu umgehen, denselben aus Silicium und Chlorschwefel darzustellen, und leiteten deshalb Dämpfe von Cl_2S_2 über noch nicht zum Rothglühen erhitztes krystallisirtes Silicium. Dieses wird sehr leicht angegriffen, doch bildet sich nur $SiCl_4$ und Schwefel.

Durch absoluten Alkohol wird der Körper $SiCl_3SH$ schon in der Kälte unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt, und hatten wir gehofft, bei Anwendung von 3 Moleculen Alkohol

auf 1 Molecul der Verbindung die 3 Atome Cl durch Oxäthyl zu ersetzen und so die Verbindung $SiSH(C_2H_5O)_3$ darzustellen; doch ist es uns nicht gelungen diesen Körper rein zu erhalten, da derselbe durch Alkohol unter Entwickelung von H_2S weiter zersetzt wird. Das Product der Reaction ist eine zwischen 164 und 167° siedende Flüssigkeit, die 11 pC. Schwefel enthielt, während die Formel $Si(C_2H_5O)_3SH$ 16 pC. verlangt. Dieselbe enthält offenbar Kieselsäureäther, der bei 165° siedet, von dem sie durch Destillation also nicht zu trennen ist. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist die Einwirkung von absolutem Alkohol auf diese Flüssigkeit. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und man erhält einen zwischen 165 und 168° siedenden schwefelfreien Körper, der den Geruch des Kieseläthers besitzt und, wie die Si-Bestimmung beweist, diesen Körper im Zustand der Reinheit darstellt.

0,348 Grm. der Flüssigkeit gaben mit alkoholischem Ammoniak zersetzt, eingedampft und geglüht 0,0955 Kieselsäure, entsprechend 12,99 pC. Silicium. Die Formel $Si(C_2H_5O)_4$ verlangt 13,46 pC.

Die Bildung des Kieseläthers erklärt sich aus der Gleichung :

$$SiCl_3SH + 4\,C_2H_6O = Si(C_2H_5O)_4 + 3\,HCl + H_2S.$$

Zu weit interessanteren Resultaten führte uns die Einwirkung von trockenem Brom auf das Siliciumchlorosulfhydrat. Diese Reaction beweist nämlich auf evidente Weise die Anwesenheit von H in der Verbindung und führt zugleich auf einen neuen Körper, das Siliciumchlorobromür. Dieselbe verläuft nach der Gleichung :

$$SiCl_3SH + 3\,Br = SiCl_3Br + SBr + HBr.$$

Es bilden sich dabei wenig oder gar keine Nebenproducte und entspricht die Ausbeute an Chlorobromür sehr nahe der theoretischen. Brom wirkt schon in der Kälte auf das Chlorosulfhydrat ein, und liefsen wir in etwa 15 Grm.

der Verbindung, die sich in einem abgekühlten Kolben befanden, der mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung stand, tropfenweise die berechnete Menge trockenes Brom zufallen. Die Reaction ist ziemlich lebhaft und von einer starken *Bromwasserstoffentwickelung* begleitet. Nach und nach färbt sich die Flüssigkeit braun und mufs zur Beendidung der Reaction erwärmt werden.

Bei der nachherigen Destillation geht die Hälfte des Products zwischen 80 und 90° über, während ein Theil bei 220° noch im Kolben zurückbleibt. Dieser besitzt den Geruch des Chlorschwefels und wurde als Bromschwefel betrachtet. Die Destillate wurden durch Quecksilber von überschüssigem Brom befreit. Man erhält daraus nach zweimaliger Fractionirung ein constant zwischen 79 und 82° siedendes Product, während man unter 78 und über 84° nur wenige Tropfen auffangen kann.

Der so erhaltene Körper hat die Formel $SiCl_3Br$, wie folgende Analysen beweisen, welche genau wie die des Siliciumchloroforms ausgeführt wurden *).

I. 0,4857 Grm. Substanz gaben 0,137 Kieselsäure und 1,404 Chlor- und Bromsilber.

II. 0,4988 Grm. Substanz gaben 0,1365 Kieselsäure und 1,4445 Chlor- und Bromsilber.

III. 0,4872 Grm. Substanz gaben 0,1359 Kieselsäure.

IV. 0,4368 Grm. Substanz gaben 0,1233 Kieselsäure und 1,2605 Chlor- und Bromsilber und 0,0035 Silber.

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Si	13,05	13,16	12,77	13,02	13,17
Cl_3	49,65	49,76 **)	49,85 **)	—	49,87
Br	37,29	37,39	37,45	—	37,47
	99,99	100,31	100,07		100,51.

*) Siehe diese Annalen CXLIII, 118.

**) Aus dem Chlor- und Bromsilber wurde das Cl und Br durch die Annahme berechnet, dafs auf 3 Molecule Chlorsilber 1 Molecul Bromsilber vorhanden sei.

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführt. Sie wurde zu 7,25 gefunden; die Formel $SiCl_3Br$ verlangt 7,42. Es war dabei

das Volum des Dampfes . . .	51,5 CC.
Angewandte Substanz . . .	0,2448 Grm.
Temperatur des Bades . . .	129°
Innere Quecksilberhöhe . . .	187 MM.
Barometerstand	758,6 MM.
Aeufsere Temperatur	21°.

Das Siliciumchlorobromür ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, durch Wasser in Kieselsäure, HCl und HBr zerlegt wird, überhaupt die gröfste Aehnlichkeit mit Chlorsilicium hat. Sie siedet bei 80°. Wie wir in einer früheren Abhandlung *) schon erwähnten, erhält man diesen Körper auch bei der Einwirkung von Brom auf Siliciumchloroform; wir fügen dem dort Mitgetheilten noch folgende Details hinzu. Zur Beendigung der Einwirkung von Brom auf Siliciumchloroform mufs das Gemisch längere Zeit über 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt werden. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Bromwasserstoff (vielleicht auch Chlorwasserstoff) und man erhält durch Fractionirung der zurückbleibenden Flüssigkeit einen zwischen 78 und 82° siedenden Theil, der in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Siliciumchlorobromür identisch ist, aber aufserdem noch höher, bis gegen 100° siedende Producte. Wir sind der Ansicht, dafs diese andere Siliciumchlorobromüre enthalten, und stützen uns dabei auf folgende Analyse :

0,322 Grm. des gegen 100° siedenden Theils gaben 0,074 Kieselsäure, entsprechend 10,73 pC. Silicium. Die Formel $SiCl_2Br_2$ verlangt 10,81 pC. Silicium.

Einstweilen stand uns zu wenig Product zu Gebote, um diesen Körper wirklich isoliren zu können; doch hoffen wir

*) a. a. O.

denselben auch durch Einwirkung von Brom auf Chlorsilicium zu erhalten, und behalten uns vor, später Weiteres darüber zu berichten.

Die hier veröffentlichte Untersuchung schliefst sich in ihren Resultaten eng an eine frühere : „Ueber das Siliciumchloroform" an, in so fern als in beiden, Siliciumverbindungen beschrieben wurden, welche gewissen Kohlenstoffverbindungen analog construirt sind. Es ist übrigens nicht das erste Mal, dafs auf diese Aehnlichkeit aufmerksam gemacht wird, sondern Wöhler hat diefs schon früher in einer seiner klassischen Abhandlungen *) über Siliciumverbindungen gethan. Er sagte damals : „Ich denke, dafs eine von diesen Formeln die wahre Zusammensetzung des Körpers **) ausdrücken müsse, der jedenfalls dadurch von grofsem Interesse ist, dafs er als eine nach Art der organischen Körper zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden kann, in welcher das Silicium die Rolle des Kohlenstoffs spielt. Vielleicht macht sie den Typus einer ganzen Reihe ähnlicher Körper aus, und es würde dann ähnlich, wie es bei dem Kohlenstoff der Fall ist, eine besondere Chemie des Siliciums in Aussicht stehen."

Man kann nicht klarer sein. — Unsere Versuche können als eine neue Bestätigung der Ansichten dieses genialen Forschers dienen.

Wir müssen übrigens, um nicht mifsverstanden zu werden, bemerken, dafs wir die Analogie der beiden Körperklassen mehr in den Verbindungsverhältnissen, in dem Typus derselben finden, als in ihrem gleichen Verhalten, obgleich

---

*) Diese Annalen CXVII, 268.

**) Wöhler spricht vom Silicon.

ihnen gewisse Reactionen, wenn auch unter anderen Bedingungen ausführbar, gemeinsam sind. Wir führen beispielsweise die folgenden Gleichungen an :

$$\mathrm{SiH.Cl_3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{SiH}\\ 3\,\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\,\mathrm{HCl}$$

$$\mathrm{CH.Cl_3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{CH}\\ 3\,\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\,\mathrm{KCl}.$$

In der vorliegenden Untersuchung haben wir einen Körper beschrieben, der einer Gruppe organischer Verbindungen sehr nahe steht. Das Siliciumchlorosulfhydrat entspricht den Mercaptanen. Es ist diese Analogie kein blofses Formelspiel, sondern theilt das Siliciumchlorosulfhydrat mit den Mercaptanen eine sehr characteristische Reaction, wir meinen die Zersetzung durch Brom.

Die Einwirkung von Brom auf Mercaptane scheint nicht bekannt zu sein, wenigstens konnten wir keine Angaben darüber finden. Wir haben dieselbe für das Aethylmercaptan ausgeführt und gefunden, dafs sie genau in der Weise vor sich geht, wie oben für das Siliciumchlorosulfhydrat angegeben wurde, nämlich nach der Gleichung :

$$\mathrm{C_2H_6S} + 3\,\mathrm{Br} = \mathrm{C_2H_5Br} + \mathrm{SBr} + \mathrm{HBr}$$

analog mit

$$\mathrm{SiCl_3HS} + 3\,\mathrm{Br} = \mathrm{SiCl_3Br} + \mathrm{SBr} + \mathrm{HBr}.$$

Wie die Gleichung angiebt, entwickelt sich auch hier Bromwasserstoff und bleibt nach beendigter Reaction eine braune Flüssigkeit, die sich durch Destillation leicht in einen bei 39° und einen sehr hochsiedenden, nach Chlorschwefel riechenden Theil scheidet. Ersterer läfst sich durch spec. Gewicht, Geruch u. s. w. als Bromäthyl erkennen *).

---

*) Wir können nicht umhin zu bemerken, dafs diese Reaction uns noch in anderer Beziehung von einem gewissen Interesse zu sein scheint. Sie ist nämlich die erste, bei der sich das Brom zuerst des typischen Wasserstoffs bemächtigt.

Es scheint uns diese Reaction characteristisch genug, um dem oben beschriebenen Siliciumchlorosulfhydrat den Namen „*dreifach-gechlortes Siliciummercaptan*" zu geben.

Beiträge zur Kenntnifs der Propylenverbindungen;

von *Denselben.*

Bis jetzt ist nur ein einziges Propylen bekannt; wenigstens besitzen die beschriebenen Verbindungen desselben, Bromüre, Jodhydrate u. s. w., dargestellt aus Propylen von verschiedenen Quellen, wie Glycerin, Amylalkohol u. s. w., fast identische chemische und physikalische Eigenschaften. Die Constitution dieses Propylens läfst sich durch die Formel $ЄH_3$-ЄH-$ЄH_2$ ausdrücken; dieselbe erklärt die Entstehung des Propylglycols und dessen Oxydation zu gewöhnlicher Milchsäure, sie zeigt die Verschiedenheit des Propylenchlorürs mit dem aus Aceton dargestellten Methylchloracetol, während sie andererseits im Einklang steht mit der Identität der aus diesen Verbindungen erhaltenen gechlorten Propylene. Nimmt man nämlich für das Aceton die durch viele Reactionen festgestellte Formel $ЄH_3$-ЄΘ-$ЄH_3$, so lassen sich die erwähnten Körper durch folgende Symbole ausdrücken, welche das Gesagte verdeutlichen werden :

$ЄH_3$	$ЄH_3$	$ЄH_3$	$ЄH_3$	$ЄH_3$
ЄHBr	ЄHΘH	ЄHΘH	$ЄCl_2$	ЄCl
$ЄH_2Br$	$ЄH_2ΘH$	ЄΘΘH	$ЄH_3$	$ЄH_2$
Propylenbromür	Propylglycol	Milchsäure	Methylchloracetol	Gechlortes Propylen.

Sowohl die erwähnten Thatsachen wie viele andere hier noch anzuführende lassen sich durch die Annahme einer stabilen Lagerung der Atome auch während der Reaction erklären; d. h. wir können die Reaction auffassen als einen Austausch gewisser Atome oder Atomcomplexe gegen neue, ohne dafs hierdurch die Lagerung der anderen Atome beeinträchtigt würde, oder mit anderen Worten : diese Thatsachen führen darauf, die Reactionen als Substitutionen ohne Aenderung des Typus zu betrachten.

Wir halten es für eine sehr wichtige Frage, zu entscheiden, ob dem immer so ist, und wollen dieselbe hier durch einige Beispiele zu erläutern suchen. Vor Allem sind es die sogenannten Substitutionserscheinungen, die Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor, welche ein frappantes Beispiel von der Erhaltung der atomistischen Lagerung im Molecul während der Reaction geben, und man weifs, dafs gerade diese Reactionen es waren, welche die Grundlagen der Typentheorie bilden, die ihrerseits später zu der Atomicitätstheorie geführt hat. Viele andere Reactionen schliefsen sich in dieser Beziehung den Substitutionserscheinungen an, und man hat vielleicht, gerade hierdurch verführt, in der letzten Zeit einen zu grofsen Werth auf die Erhaltung des Typus während der Reactionen gelegt und so die zahllosen Fälle von Isomerie zu erklären gesucht. Denn man mufs andererseits auch zugeben, dafs manche Thatsachen in den Annalen der Wissenschaft niedergelegt sind, die nur schwer, von diesem Gesichtspunkt ausgehend, eine Erklärung finden können. Wir wollen einige hierhergehörige Beispiele citiren.

Die Zimmtsäure, deren Constitution durch die Formel $Ꞓ_6H_5 . Ꞓ_2H_2 . ꞒΘ_2H$ ausgedrückt wird, wurde von Bertagnini synthetisch aus Chloracetyl und Bittermandelöl erhalten, während man hätte annehmen können, dafs die Reaction nach folgender Gleichung hätte geschehen sollen :

$$C_6H_5.COH + C_2H_3O.Cl = C_6H_5.CO.C_2H_3O + HCl.$$

Baeyer *) hat diese Thatsache dadurch zu erklären gesucht, dafs er zuerst die Bildung von Chlorcinnamyl annahm, was dann durch das gleichzeitig entstehende Wasser zu Zimmtsäure zersetzt wird :

$$C_6H_5.COH + CH_3.COCl = C_6H_5.CH.CH.COCl + H_2O$$
$$C_6H_5.C_2H_2.COCl + H_2O = C_6H_5.C_2H_2.CO_2H + HCl.$$

Diese Erklärung scheint uns nicht sehr einfach, wir wollen sie übrigens nicht discutiren, sondern wollen nur zeigen, dafs man manchmal zu derartigen Erklärungen seine Zuflucht nehmen mufs, um nicht eine totale Umlagerung der Atome im Molecul anzunehmen.

Ein anderer analoger Fall ist der folgende : Carius**) hat durch Erhitzen des Aethylidenbromürs mit Phosphoroxybromid dasselbe in Aethylenbromür verwandelt. Hier könnte man annehmen, dafs bei der höheren Temperatur das Aethylidenbromür sich zu gebromtem Aethyl und Bromwasserstoff zersetzt hat, welche sich beim Erkalten zu Aethylenbromür verbunden hätten :

$$CH_3.CHBr_2 = CH_2.CHBr + HBr = CH_2Br + CH_2Br.$$

Schliefslich sei es uns erlaubt, ein letztes Beispiel anzuführen, in welchem Falle eine Erklärung noch nicht gefunden wurde. Linnemann erhielt aus dem Acroleïn durch Wasserstoff Isopropylalkohol, während hier das Auftreten von gewöhnlichem Propylalkohol hätte erwartet werden sollen nach der Gleichung :

$$CH_2.CH.COH + H_4 = CH_3.CH_2.CH_2OH.$$

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, dafs es Fälle giebt, in denen die Reactionen in einer aufsergewöhnlichen Weise vor sich gehen, oder bei denen sogar

*) Diese Annalen Suppl. V, 79.

**) Diese Annalen CXXXI, 172.

eine wirkliche Umlagerung der Atome im Molecul angenommen werden mufs. Und diefs weist darauf hin, vorsichtig zu sein, ehe man die Constitution eines durch Synthese dargestellten Körpers als festgestellt betrachten kann, und dafs erst die Rückkehr aus dem erhaltenen Product in den als Ausgangspunkt gewählten Körper einige Sicherheit für derartige Speculationen bietet.

Auch die Versuche, mit deren Mittheilung wir jetzt beginnen wollen, zeigen von Neuem, wie sehr man sich hüten mufs, um nicht in diesen Dingen vorschnell und unrichtig zu urtheilen. Wir hatten es uns zur Aufgabe gemacht, das dem Methylchloracetol entsprechende Propylen CH_3-C-CH_3 darzustellen und erhitzten zu diesem Zweck das Chlorür mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren. Die Reaction beginnt etwa bei 100°, wird aber erst bei 150° vollendet. Die Röhren, die in eine capillare Spitze ausgezogen waren, wurden an der Lampe geöffnet und dann mittelst Caoutchouc mit zwei Brom enthaltenden Gefäfsen verbunden. Die Ausbeute entspricht nicht der theoretischen, und waren wir genöthigt, eine grofse Anzahl solcher Röhren einzuschmelzen, um eine hinreichende Quantität von Bromüren zu erhalten. Diese wurden mit Kali von überschüssigem Brom befreit, gewaschen und getrocknet. Dann wurden sie oftmals destillirt, um sie von einem bei der Destillation sich zersetzenden Körper zu trennen, und so schliefslich eine zwischen 141 und 143° siedende Flüssigkeit erhalten, die den Geruch des gewöhnlichen Propylenbromürs besitzt.

Eine Brombestimmung derselben gab 79,42 pC. Br, während die Formel $C_3H_6Br_2$ 79,20 pC. verlangt. Es waren dabei 0,3728 Grm. Substanz angewendet worden, welche 0,6958 Grm. AgBr gaben.

---

*) Diese Annalen CXXX, 132.

Die Dichte der Flüssigkeit bei 0° ist 1,9586, bei 20° 1,9256.

Für ein Propylenbromür, bei der Darstellung von Jodallyl erhalten, welches zwischen 140 und 141° siedete, fanden wir die Dichtigkeit bei 0° 1,9710, bei 20° 1,9383.

Die Ausdehnungscoëfficienten für diese beiden Flüssigkeiten zwischen 0 und 20° sind daher :

Für das Bromür aus Aceton	. .	0,001805
" " " " Glycerin	. .	0,001785.

Linnemann*) fand die Dichtigkeit eines zwischen 140 und 142° siedenden, aus Glycerin erhaltenen Propylenbromürs 1,950 bei 16°.

Wir stehen nicht an, diesen Resultaten gegenüber die beiden Bromüre für identisch zu erklären.

Trotzdem hielten wir es für interessant, diese Bromüre mit dem aus Aceton direct erhaltenen Methylbromacetol zu vergleichen. Linnemann**) erwähnt diesen Körper, giebt seinen Siedepunkt zwischen 115 und 118°, seine Dichtigkeit zu 1,39 an, giebt aber zu, dafs er den Körper nur im unreinen Zustand unter Händen gehabt. Wir wiederholten daher den Versuch, wendeten aber statt des Bromphosphors Phosphorchlorobromür ***) an. Das Product der Reaction wurde mit Wasser zersetzt, gewaschen und getrocknet. Nach vielen fractionirten Destillationen wurde daraus eine zwischen 113 und 116° siedende Flüssigkeit erhalten, welche einen stechenden, die Augen stark angreifenden Geruch besitzt (der vielleicht durch eine Verunreinigung durch gebromtes Aceton

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 137.

**) Daselbst CXXXVIII, 125.

***) Brom verbindet sich ohne grofse Wärmeentwickelung mit PCl_3; man erhält so zwei Schichten, welche beide im Kältegemisch erstarren und sich mit Wasser fast vollständig zersetzen.

hervorgebracht wird), und welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte :

I. 0,4141 Grm. Substanz gaben 0,7535 AgBr und 0,0045 Ag.

II. 0,2178 Grm. Substanz gaben 0,3915 AgBr und 0,0052 Ag.

	I.	II.	berechnet
Br	78,24	78,31	79,20.

Die Dichtigkeit der Flüssigkeit wurde bei 0° zu 1,8149, bei 20° zu 1,7825 gefunden.

Wie die Analysen beweisen, ist es auch uns nicht gelungen, den Körper ganz rein zu erhalten; doch reichen die angeführten Zahlen hin, seine Verschiedenheit vom gewöhnlichen Propylenbromür festzustellen.

Derselbe wird beim Erhitzen mit Wasser auf 100° zersetzt und erhält man eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die daraus durch kohlensaures Kali abgeschieden werden kann und die den Geruch des Acetons besitzt.

Wird Methylbromacetol mit benzoësaurem Silber und Aether auf 100° erhitzt, so erhält man nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kali und dem Verdunsten des Aethers Krystalle, die dieselben Winkel und dieselben optischen Eigenschaften besitzen, wie die, welche kürzlich Oppenheim aus dem Jodhydrat des gechlorten Propylens erhielt. Diese Reaction bestätigt die von diesem Chemiker gegebene Formel dieses Benzoëäthers, welcher zum Aceton in derselben Beziehung steht, wie das essigsaure Aethyliden zum Aldehyd :

$ÐH_3$	$ÐH_3$
$Ð(Ð_7H_5Ð_2)_2$	$Ð(Ð_2H_3Ð_2)_2$
$ÐH_3$	H
Benzoës. Propyliden	Essigs. Aldehyden.

Auch das Propylenbromür aus Methylchloracetol und Natrium erhitzten wir mit benzoësaurem Silber und Aether, um den entsprechenden Benzoëäther zu erhalten und mit dem anderen zu vergleichen. Die Einwirkung ist eine weit langsamere; leider ging uns das Product durch einen unglück-

lichen Zufall verloren, und konnten wir daher den Gegenstand nicht weiter verfolgen.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt, dafs das bei der Reaction von Natrium auf Methylchloracetol entstehende Gas nicht Propyliden-, sondern Propylenbromür liefert. Ein ähnliches Resultat fand Tollens*), der aus Aldehydenbromür und Natrium ein Gas enthielt, das sich mit Brom zu Aethylenbromür verband.

Diese Thatsache läfst sich auf verschiedene Weise erklären. Man könnte erstens annehmen, dafs das Methylchloracetol beim Erhitzen Chlorwasserstoff abgiebt, dafs daraus durch Na NaCl und H wird, welcher letztere das entstandene gechlorte Propylen zu Propylen reduciren könnte :

$$CH_3 . CCl_2 . CH_3 = CH_3 . CCl . CH_2 + HCl$$
$$H_2 + CH_3 . CCl . CH_2 = CH_3 . CH . CH_2 + HCl.$$

Man könnte zweitens aber auch annehmen, dafs wirklich Propyliden entsteht, dafs dieses sich aber nicht direct mit Brom verbindet, sondern dafs zuerst Substitution und dann Addition von HBr stattfände :

$$CH_3 . C . CH_3 + Br_2 = CH_2Br . C . CH_3 + HBr = CH_2Br . CBrH . CH_3.$$

Wir legen diesen Erklärungen nicht mehr Werth bei, als sie verdienen; doch scheinen sie uns die einzigen zu sein, welche mit den beobachteten Thatsachen in Einklang stehen, wenn man nicht eine totale Umlagerung der Atome im Molecul annehmen will.

---

*) Diese Annalen CXXXVII, 311.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Innsbruck.

Ueber die Isodulcitsäure;

von *G. Malin.*

Isodulcit wurde von Hlasiwetz und Pfaundler der Zucker genannt, der durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure aus Quercitrin erhalten wird *).

In der betreffenden Abhandlung ist schon erwähnt, dafs aus demselben eine der Zuckersäure ähnliche Säure erhalten werden kann, deren nähere Untersuchung später folgen sollte.

Von Prof. Hlasiwetz mit dem Material versehen habe ich auf seine Veranlassung die folgenden Versuche ausgeführt.

15 Grm. Isodulcit wurde mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. in einem Kolben oxydirt, und die Flüssigkeit unter öfterer Zugabe neuer Säuremengen so lange im schwachen Sieden erhalten, als die Bildung rother Dämpfe andauerte. Nach einer Stunde war die Reaction beendigt; das Ganze wurde dann in eine Schale gebracht, auf dem Wasserbade der gröfste Theil der Salpetersäure verjagt, dann der Rest mit Wasser gehörig verdünnt, bis zur beginnenden alkalischen Reaction mit Kalkmilch versetzt, filtrirt und die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung gefällt. Der reichlich entstandene weifse Niederschlag wurde gut ausgewaschen, unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

---

*) Diese Annalen CXXVII, 362.

Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit gab nun in gelinder Wärme verdunstet einen schwach gefärbten Syrup, der, wenn auch erst nach wochenlangem Stehen, krystallisirte.

Die Krystalle sind körnig, glasartig durchsichtig, mit Thierkohle leicht völlig zu entfärben, kaum in Weingeist, leicht in Wasser löslich, von rein und angenehm saurem Geschmacke, ohne reducirende Wirkung auf eine alkalische Lösung von Kupferoxyd.

Im Wasserbade schmelzen sie, verlieren fortwährend an Gewicht und bräunen sich. Uebereinstimmende Zahlen waren von so getrockneter Substanz bei der Analyse nicht zu erhalten *).

Ueber Schwefelsäure getrocknet aber gab sie Zahlen, welche sich den Gehalten einiger untersuchter Salze anschliefsen und zur Formel $C_6H_{10}O_9$ führen.

I. 0,3205 Grm. Substanz gaben 0,3703 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

II. 0,250 Grm. Substanz gaben 0,292 Kohlensäure und 0,108 Wasser.

	$C_6H_{10}O_9$	I.	II.
C	31,9	31,5	31,8
H	4,4	4,7	4,8.

Baryumsalz a. — Erhalten durch Absättigen einer heifsen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum. Das Filtrat trübte sich nach dem Auskühlen und liefs einen undeutlich krystallinischen Niederschlag fallen. Die Mutterlaugen gaben beim Eindampfen eine weitere Quantität.

b. Weifser Niederschlag, entstanden in einer mit Ammoniak abgesättigten Säurelösung durch Chlorbaryum. Er

*) Gefunden wurde :

	nach 5 stündigem Trocknen		nach 7 stündigem Trocknen (braun)
C	36,3	35,5	40,0
H	3,7	4,0	3,2.

wurde etwas ausgewaschen, dann zwischen Papier abgeprefst. In gröfseren Wassermengen ist er löslich. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

a. 0,2326 Grm. Substanz gaben 0,1666 Kohlensäure und 0,0539 Wasser.

0,232 Grm. Substanz gaben 0,151 schwefels. Baryum.

b. 0,285 Grm. Substanz gaben 0,199 Kohlensäure und 0,0601 Wasser.

0,295 Grm. Substanz gaben 0,189 schwefels. Baryum.

	$C_6H_8Ba_2O_9$	a.	b.
C	19,9	19,5	19,0
H	2,2	2,6	2,3
Ba	38,0	38,3	37,7.

Calciumsalz. — Es wurden zwei Salze a und b nach den beim vorigen Salz befolgten Darstellungsweisen gewonnen, die dieselben äufseren Verhältnisse zeigten. Getrocknet bei 120°.

a. 0,205 Grm. Substanz gaben 0,205 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

0,205 Grm. Substanz gaben 0,1088 schwefels. Calcium.

b. 0,296 Grm. Substanz gaben 0,157 schwefels. Calcium.

	$C_6H_8Ca_2O_9$	a.	b.
C	27,3	27,3	—
H	3,0	3,2	—
Ca	15,2	15,6	15,6.

Cadmiumsalz. — Wie die vorigen Salze (a) dargestellt. Undeutlich krystallinische Ausscheidungen und Häute.

0,2373 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1848 Kohlensäure und 0,0585 Wasser.

	$C_6H_8Cd_2O_9$	
C	21,4	21,2
H	2,4	2,7.

Bleisalz. — Der weifse Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Säure hervorbrachte, gab sorgfältig ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 120° getrocknet :

0,284 Grm. Substanz gaben 0,1254 Kohlensäure und 0,0322 Wasser.

0,284 Grm. Substanz gaben 0,1957 Bleioxyd.

	$C_6H_7Pb_3O_9$	$C_6H_6Pb_4O_9$	gefunden
C	13,5	11,3	12,0
H	1,3	0,9	1,3
Pl	58,1	65,1	64,0.

Ammoniumsalz. — Eine mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure erstarrt, nachdem sie syrupdick geworden ist, bei sehr langem Stehen zu strahliger hygroscopischer Krystallmasse. Durch Fällen einer Lösung derselben mit Silbernitrat entsteht ein *Silbersalz* in Form eines weifsen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlags, der sich im Licht etwas färbt.

Die verfügbare Menge Materials liefs eine weitere Ausdehnung der Versuche über die Isodulcitsäure vorläufig nicht zu. Ihrer empirischen Formel nach ist sie das sauerstoffreichste Glied einer Reihe von Verbindungen, die mit dem Milchzucker beginnt :

$C_6H_{10}O_5$ Milchzucker

$C_6H_{10}O_6$ Diglycoläthylensäure u. Isodiglycoläthylensäure *)

$C_6H_{10}O_7$?

$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure

$C_6H_{10}O_9$ Isodulcitsäure.

Die Isodulcitsäure entsteht aus dem Isodulcit, so wie die Oxalsäure aus dem Alkohol :

$$\underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} + 5\,O = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + 2\,H_2O$$

$$\underbrace{C_6H_{14}O_6}_{\text{Isodulcit}} + 5\,O = \underbrace{C_6H_{10}O_9}_{\text{Isodulcitsäure.}} + 2\,H_2O$$

---

*) Diese Annalen CXXII, 96.

Zur Kenntnifs des Camphers;

von *Demselben.*

Baubigny hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dafs wenn man in eine auf 90° erwärmte Lösung von Campher in Benzol oder Toluol Natrium einträgt, eine Substitution des Wasserstoffs im Campher durch das Metall eintritt*).

Aus der gebildeten Verbindung ($\mathrm{\Theta_{10}H_{15}\Theta \,.\, Na}$) stellte er Derivate mit Aethyl und Acetyl dar.

Nach einer Beobachtung von Prof. Hlasiwetz ist diefs jedoch nur die erste Phase einer Reaction, die, wenn man die Campherlösung mit Natrium andauernd erhitzt, in eine zweite übergeht, aus welcher andere Producte hervorgehen.

Er überliefs mir die Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche.

Es befand sich eine Lösung von Campher in Steinöl in einer aufgerichteten Retorte, die mit einem Kühlapparat versehen war, und in die siedende Flüssigkeit wurden in dem Mafse, als sie verschwanden, erbsengrofse Kaliumstücke eingetragen.

Dadurch wurde sie braun, und allmälig bildeten sich in ihr krümliche Ausscheidungen, die sich zuletzt so vermehrten, dafs der ganze Retorteninhalt breiig erschien.

In diesem Zeitpunkte begann ein weifser Dampf die Retorte zu erfüllen und neue Kaliumstücke wurden nicht weiter gelöst.

Dieser Punkt trat bei Anwendung von 10 Grm. Campher, in der dreifachen Menge Steinöl gelöst, nach etwa zwei Stunden ein. Nach dem Auskühlen wurden die letzten Ka-

---

*) Comptes rendus 1866, LXIII, 221; im Auszuge Chem. Centralblatt 1866, 968.

liumstücke mit der Pincette entfernt, der Brei auf Leinwand gebracht, und nachdem er abgetropft war in einer Presse zwischen Papier trocken geprefst.

Die weifse ausgeprefste Masse enthält nun neben einer ziemlichen Menge einer campherähnlichen Substanz eine in Wasser lösliche Kaliumverbindung, die man nach dem Zerreiben des Ganzen auf einem Filter auswaschen kann. Die gelbliche Lösung concentrirt man zweckmäfsig unter der Luftpumpe.

Man erhält dann hübsche blätterige Krystalle, schwach gefärbt oder auch ganz farblos, die von der Flüssigkeit getrennt und auf Papier abgetrocknet wurden.

Sie sind, trotzdem sie sich aufserordentlich leicht in Wasser lösen, nicht hygroscopisch, und werden in der Wärme unter Wasserverlust matt.

Versetzt man ihre Lösung mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich sofort die Säure dieser Kaliumverbindung in der Form schneeweifser klumpiger Flocken aus. Sie werden auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, oder man trocknet sie und reinigt sie durch Destillation aus einem Retörtchen.

Das klare ölige Destillat erstarrt schnell zu farbloser Krystallmasse, deren Eigenschaften sogleich an die *Campholsäure* erinnern, mit welcher vor einigen Jahren Dr. Barth im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt hat*). In der That bestätigten die analytischen Bestimmungen vollständig ihre Identität mit dieser Substanz, von der sich noch eine Probe zu einem Vergleiche vorfand.

0,2998 Grm. Substanz gaben 0,7776 Kohlensäure und 0,2892 Wasser.

*) Diese Ann. CVII, 249.

$C_{10}H_{18}O_2$	
C 70,6	70,7
H 10,6	10,7

Dazu gab die Kaliumverbindung :

0,3868 Grm. Substanz verloren bei 130° 0,0581 Wasser.

0,3288 Grm. Substanz gaben (getrocknet) 0,1378 schwefels. Kalium.

$C_{10}H_{17}KO_2$	Gefunden
K 18,8	18,8

	Berechnet	Gefunden
$C_{10}H_{17}KO_2$	—	—
$2H_2O$	14,8	15,0

Man kannte bis jetzt nur Eine Entstehungsweise der Campholsäure aus dem Campher : die durch die Einwirkung des Natronkalks auf denselben in der Hitze, die man durch die Gleichung :

$$C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2$$

ausgedrückt hat *).

Von einer solchen directen Addition von Wasser kann aber natürlich bei der Einwirkung des Kaliums auf den Campher nur dann die Rede sein, wenn man annimmt, dafs dasselbe durch die Zersetzung eines zweiten Moleculs Campher disponibel wird, wobei *Cymol* entstehen müfste :

$$\underset{\text{Campher}}{2\,C_{10}H_{16}O} = \underset{\text{Campholsäure}}{C_{10}H_{18}O_2} + \underset{\text{Cymol}}{C_{10}H_{14}}$$

oder :

$$C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{15}KO = C_{10}H_{17}KO_2 + C_{10}H_{14}.$$

Ich kann jedoch über das Vorhandensein des Cymols neben der Campholsäure keine directen Beweise beibringen. Indessen mufs man die Schwierigkeit, es unter diesen Verhältnissen aufzufinden, berücksichtigen.

Es müfste nach der vorstehenden Beschreibung in der abgeprefsten Steinölmenge enthalten sein, in der sich aufserdem noch freier Campher und Borneol aufgelöst befindet.

---

*) Kekulé, Lehrbuch II, 442.

Eine Trennung durch fractionirte Destillation bot von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg und erwies sich auch bei einem Versuch als unausführbar.

Da nach den Erfahrungen Kraut's das Cymol ein krystallisirtes Dinitrocymol giebt, so wurde mit dem Destillat des öligen Gemisches eine Behandlung nach seiner Angabe versucht. (Vgl. diese Ann. XCII, 70.)

Es entstanden drei Flüssigkeitsschichten, deren mittlere gelbrothe die nitrirten Producte enthielt; obenauf schwamm das Steinöl. Die nitrirte Schichte auf einer Schale sich selbst überlassen verdickte sich bei langem Stehen, ohne Krystalle zu bilden; eben so wenig konnte durch Lösungsmittel aus ihr ein krystallisirter Körper abgeschieden werden.

Zuletzt wurde versucht, das vermuthete Cymol durch Chromsäure zu oxydiren, und zu diesem Zwecke das ölige Gemisch acht Stunden lang in einem Kolben mit einer Mischung von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure gekocht. Dabei war das Steinöl und der darin gelöste Campher gröfstentheils unangegriffen geblieben und konnte durch einen Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit getrennt werden. Diese, die übrigens nur dunkelbraun, nicht grün war, gab an Aether eine ganz kleine Menge einer farblosen, in Wasser fast unlöslichen Substanz ab, die durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in der Form undeutlicher mikroscopischer Kryställchen erhalten wurde.

Zu vergleichenden Versuchen war ihre Quantität, die nur einige Milligramme betrug, unzureichend.

In einem späteren Bericht theilt Baubigny mit (Zeitschrift für Chemie 1867, S. 71), dafs sich, wie er experimentell nachgewiesen hat, bei der Einwirkung des Natriums auf eine Lösung von Campher in Toluol kein Wasserstoff

frei entwickelt, sondern sich, einem anderen Theil des Camphers hinzufügend *Borneol* bildet :

$$3\,C_{10}H_{16}O + 2\,Na = 2\,C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{18}O.$$

Das Borneol ist von ihm analysirt worden.

Auch bei meinen Versuchen liefs sich die Gegenwart dieser Verbindung nachweisen, welche sich gemischt mit Campher in der aus der Reaction hervorgehenden Masse befindet, die man von dem öligen Antheil abgeprefst und mit Wasser ausgelaugt hat.

Um es von dem beigemischten Campher zu trennen, wurde, wie auch Baubigny that, nach Berthelot's Angaben verfahren (Chim. org. fondée sur la synthèse I, 147), das Gemisch mit Stearinsäure erhitzt, der Campher absublimirt, und das Borneol aus dem Rückstand mit Natronkalk abgeschieden. Das durch mehrmaliges Sublimiren gereinigte, in allen Eigenschaften mit Borneol übereinstimmende Präparat gab bei der Analyse :

0,3138 Grm. Substanz gaben 0,8885 Kohlensäure und 0,334 Wasser.

	$C_{10}H_{18}O$	
C	77,9	77,2
H	11,7	11,8.

Zersetzung der Camphersäure durch schmelzendes Aetzkali;

von *H. Hlasiwetz* und *A. Grabowski.*

Das Verhalten verschiedener organischer Verbindungen, besonders der Säuren zu Aetzalkalien ist in jenen Fällen oft sehr lehrreich, wo bei sehr hoher Temperatur (mindestens dem Schmelzpunkt des Alkali's) zugleich oxydirende Wirkungen Platz greifen, so dafs die Reaction gewissermafsen

als trockene Destillation bei Gegenwart einer oxydirenden Substanz sich darstellt.

Von diesen Fällen sind mehrere genau studirt, und sie beweisen, dafs der Versuch bei schematisch gleich constituirten, z. B. homologen Verbindungen auch eine Gleichmäfsigkeit der Zersetzungsproducte ergiebt, die zu einem Schlufs auf die Constitution der Verbindungen führen kann.

So zerfallen die der Acrylsäure homologen Säuren sämmtlich in Essigsäure und eine dieser homologen Säure, wobei Wasserstoff entwickelt wird.

Indessen läfst sich für Säuren anderer Gruppen, wenn sie auch manches Aehnliche im Verhalten, gleiche Basicitätsverhältnisse u. dgl. zeigen, nicht immer auch ein analoges Zerfallen voraussagen; ja man findet sogar merkwürdige Ausnahmen, abzüglich der Zersetzungsfähigkeit überhaupt, besonders dann, wenn das Alkali im Ueberschufs angewendet war.

So weifs man z. B., wie leicht Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure, Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure in Phenol und Kohlensäure zerfallen.

Man überzeugt sich aber leicht, dafs, wenn man diese Säuren mit einem Ueberschufs von Aetzkali schmilzt, die Zersetzung nur zum kleinsten Theil und höchst unvollständig vor sich geht, wenn man gleich die Operation sehr geraume Zeit unterhält.

Der Ueberschufs des Alkali's wirkt hier offenbar hindernd; er schützt die genannten Säuren vor einer Zersetzung, der sie sonst so leicht unterliegen, was theoretisch betrachtet nicht nur nicht vorauszusehen, sondern sehr zu bezweifeln war, zumal die Temperatur allein schon hätte hinreichen können, sie in ihrem Bestand zu gefährden, und selbst Verbindungen von der Zersetzlichkeit der Protocatechusäure

zeigen unter diesen Verhältnissen eine überraschende, vorläufig kaum zu erklärende Beständigkeit.

Da, wo bei solchen Operationen aber Zersetzungen eintreten, sind die Producte meistens für die Verbindungen so bezeichnend, dafs es nur der Ausdehnung der Versuche auf ganze Reihen bedarf, um zu allgemeinen Folgerungen zu führen.

Wir haben gesucht, die Reaction bei einem Studium des Camphers und seiner Derivate zu verwerthen, Verbindungen, deren Beziehungen unter einander man zwar richtig bestimmt zu haben scheint, deren innere Constitution aber noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Wir beabsichtigten, unsere Untersuchung mit der Camphinsäure zu beginnen; allein die Darstellung gröfserer Mengen dieser Säure ist so schwierig und zeitraubend, dafs wir bald die leicht zu beschaffende Camphersäure wählten.

Durch Erhitzen camphersaurer Alkalien erhält man Phoron; durch Schmelzen mit überschüssigen Alkalien aber bilden sich, wie wir fanden, constant vornehmlich drei Producte, sämmtlich Säuren, deren Trennung und Eigenschaften wir hiermit beschreiben wollen.

Wir konnten leider die Untersuchung nicht ganz zu Ende führen, weil wir Beide unseren Wohnort zu verändern genöthigt waren.

Was wir festgestellt haben, beschränkt sich auf Folgendes. Schmilzt man Partieen von etwa 15 Grm. Camphersäure mit der dreifachen Menge Aetzkali in einer Silberschale so lange, bis die Wasserstoffentwickelung eintritt, mäfsigt dann das Feuer, und erhitzt weiter, bis der Schaum wieder einsinkt, löst dann die Schmelze in Wasser auf und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich bei gelungener Operation nur eine kleine Menge eines brau-

nen, theerigen Oels aus, welches man durch ein nasses Filter trennen kann.

Man bemerkt beim Absättigen sogleich einen starken Geruch nach Fettsäuren. Aus der filtrirten Flüssigkeit können nun die Zersetzungsproducte durch mehrmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen werden.

Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt, und der flüchtige Theil abdestillirt.

Das saure Destillat wurde mit Ammoniak gesättigt, durch Verdunsten concentrirt, und dann mittelst Silbersalpeter ein Silbersalz dargestellt, welches sogleich als voluminöser weifser krystallinischer Niederschlag herausfiel.

Bei der Verunreinigung des käuflichen Aetzkali's mit Chlorkalium gelangt aber bei dieser Bereitungsweise leicht etwas Chlorsilber in das Präparat, und es ist daher nothwendig, die Lösung des Ammoniaksalzes zu erhitzen, mit einer heifsen Lösung von Silbersalpeter zu zersetzen, heifs zu filtriren und im Dunkeln krystallisiren zu lassen.

Mehrere Bereitungen ergaben das Salz von demselben Aussehen : kleine warzige oder körnige Aggregate, die mit kaltem Wasser abgewaschen, zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet analysirt wurden.

Die erhaltenen Zahlen von drei Präparaten waren zwar nicht übereinstimmend, allein sie zeigten doch, dafs sie nur auf buttersaures Silber, oder ein Gemisch von diesem und valeriansaurem Silber bezogen werden können :

	$C_4H_7AgO_2$	$C_5H_9AgO_2$	gefunden		
C	24,6	28,7	28,4	29,5	27,1
H	3,6	4,3	3,3	4,5	4,1
Ag	55,4	51,7	56,4	51,7	53,7

Vorläufige Versuche hatten ergeben, dafs in dem in der Retorte verbleibenden Theil der nichtflüchtigen Säuren sich eine befindet, welche die Eigenschaft besitzt, sich in ein fast

unlösliches *Kalksalz* zu verwandeln, wenn man ihre Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Chlorcalcium versetzt und dann erhitzt.

In der Kälte bleibt alles unverändert; beim Kochen der Flüssigkeit entsteht eine reichliche Ausscheidung dieses Salzes, welches aus undeutlich krystallinischen Flocken und Körnern besteht.

Dieses Verhalten wurde benutzt, um diese Säure zu isoliren.

Der ganze Rückstand von der Destillation wurde wie angegeben behandelt, das herausgefallene Salz abfiltrirt und gut ausgewaschen. Die davon abgelaufene Flüssigkeit sei mit A bezeichnet.

Das Kalksalz selbst, noch etwas gefärbt, wurde mit Wasser in einen Kolben gespült, und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erhitzt; dann vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, und die ganz wasserklare Flüssigkeit wieder mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein kaum gefärbter syrupöser Rückstand, der mit Wasser aufgenommen (wenn er sich milchig trübt, durch ein nasses Filter klar filtrirt) und wieder etwas eingedampft wird.

Bald bilden sich dann farblose, drusig und sternförmig verwachsene Krystallgruppen, Körner und Rinden.

Durch Abspülen mit kaltem Wasser entfernt man eine geringe Menge Mutterlauge, und nach einmaligem Umkrystallisiren hat man die Verbindung völlig rein. Sie ist von starkem, rein saurem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 114° C.

Bei der Destillation für sich liefert sie, ohne dafs ein

Rückstand in der Retorte bleibt, ein wasserhelles Oel, welches erst nach einigen Stunden Krystalle ansetzt.

Diese gleichen in ihrem Verhalten der früheren Verbindung und geben namentlich noch die characteristische Kalkreaction.

Wir haben die Säure, das *Kalksalz* und ein *Silbersalz* analysirt.

Das *Kalksalz* ist im reinen Zustande ein kreideweifses, leichtes, krystallinisches, beim Reiben electrisch werdendes Pulver.

Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, der auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure erscheint und in gröfseren Wassermengen löslich ist. Es ist ziemlich lichtbeständig.

Die Analysen ergaben (Säure) :

I. 0,2614 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,5042 Kohlensäure und 0,1788 Wasser.

II. 0,2573 Grm. geschmolzen getrocknet gaben 0,4943 Kohlensäure und 0,1783 Wasser.

	$C_7H_{12}O_4$	I.	II.
C	52,5	52,6	52,4
H	7,5	7,6	7,7

Kalksalz : 0,3082 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,478 Kohlensäure und 0,1415 Wasser.

0,2961 Grm. Subst. gaben 0,4559 Kohlensäure und 0,1359 Wasser.

0,2873 „ „ „ 0,1934 schwefels. Kalk.

0,3127 „ „ „ 0,2116 schwefels. Kalk.

	$C_7H_{10}CaO_4$		
C	42,2	42,3	42,0
H	5,0	5,1	5,1
Ca	20,2	19,8	19,9

Silbersalz : 0,2741 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2261 Kohlensäure und 0,0665 Wasser.

0,2981 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1685 Silber.

0,3026 „ „ „ „ „ 0,2508 Kohlensäure und 0,0761 Wasser.

0,2763 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1594 Silber.

$C_7H_{10}Ag_2O_4$			
C	22,5	22,5	22,6
H	2,7	2,7	2,8
Ag	57,8	57,5	57,7

Wie man sieht, hat diese Säure die Formel der sogenannten *Pimelinsäure*, und ist ohne Zweifel identisch mit einer der unter diesem Namen beschriebenen Verbindungen.

Bei den widersprechenden Angaben über dieselben von Laurent, Bromeis, Marsh, Wirz und zuletzt von Arppe scheint es erwünscht, nunmehr ein Material und eine Methode der Darstellung zu besitzen, die stets zu einem und demselben leicht rein darzustellenden Präparat führt.

Die Verschiedenheit der früher untersuchten zeigen schon die Angaben über die Schmelzpunkte, wofür Laurent 114°, Bromeis 134°, Marsh 114 bis 115 und Wirz 130° fand. Unsere Säure schmolz bei 114°.

Wir besitzen schon einen Vorrath von Material, um ein genaueres Studium derselben, welches wir uns vorbehalten, ausführen zu können. Hierbei wollen wir besonders die sauerstoffreicheren Säuren zu erhalten suchen, die zu ihr in dem Verhältnifs stehen müssen, wie Aepfelsäure und Weinsäure zur Bernsteinsäure.

Gerhardt führt an, beim Schmelzen der Pimelinsäure mit Kalihydrat bilde sich Valeriansäure und Oxalsäure. Wir haben den Versuch noch nicht wiederholt; verläuft aber die Zersetzung in dieser Weise, so wäre die von uns neben Pimelinsäure gefundene Fettsäure vielleicht nur ein secundäres Product aus der Pimelinsäure, und nicht ein primäres aus der Camphersäure.

In der oben mit A bezeichneten Flüssigkeit ist noch eine Säure enthalten, die in folgender Weise daraus erhalten wurde.

Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt, das noch etwas gefärbte Filtrat mit Thierkohle gekocht, dadurch entfärbt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterläfst beim Abdestilliren einen fast farblosen, sehr sauren Syrup, der immer noch eine Beimengung der flüchtigen Fettsäuren enthält, die man durch Destillation nur unvollkommen abscheiden kann.

Eine Trennung von diesen läfst sich durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Bleizucker bewerkstelligen.

Auf diesen Zusatz fällt ein weifser, käsiger, schwerer Niederschlag heraus, aus dem man die Säure wieder durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff gewinnen kann.

In der Flüssigkeit, die von der durch Bleizucker entstandenen Fällung abläuft, fällt Bleiessig noch einen weiteren Theil, der sich mit dem ersten als identisch erwies, weshalb man Anfangs total mit basischem Bleisalz ausfüllen kann.

Die durch gelindes Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erhaltene Säure, ihrer Menge nach eines der Hauptproducte der Zersetzung der Camphersäure, nimmt keine feste Form an, ist eine, äufserlich der Camphresinsäure Schwanert's*) ähnliche Verbindung, läfst sich aber von dieser schon dadurch unterscheiden, dafs sie mit Silberlösung keine Fällung giebt.

Ein Silbersalz entsteht erst, wenn man sie zuvor mit Ammoniak neutralisirt hat, und auch dann nur in etwas concentrirter Lösung.

---

*) Diese Annalen CXXVIII, 77.

Es ist weifs, amorph und nur wenig veränderlich am Licht.

Mit kohlensauren Erden abgesättigt, erhält man Lösungen von Salzen, die gummiartig eintrocknen. Es ist schwer, bei der amorphen Beschaffenheit der Säure, sie von vollkommener Reinheit zu erhalten.

Wir müssen die etwas abweichenden Zahlen, die wir bei der Analyse derselben, so wie ihres Blei- und Silbersalzes erhielten, auf kleine Mengen von Nebenbestandtheilen schreiben, und führen deshalb vorläufig nur an, dafs sie die Formel $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}\mathrm{O}_5$ wahrscheinlich machen, die einer Oxycamphersäure entspräche.

Es hätte sich vermuthen lassen, dafs diese Säure ein intermediäres Product der Zersetzung der Camphersäure durch Kali sei, aus welchem die gefundene Pimelinsäure entstanden ist.

Sie wurde daher einem Theil nach neuerdings mit Kali bis zur Wasserstoffentwickelung geschmolzen, und nach dem früher beschriebenen Verfahren nach Pimelinsäure gesucht. Es konnte jedoch keine gefunden werden; fast die ganze angewandte Menge wurde als solche wieder erhalten.

Bei der trockenen Destillation geht ein meistens grünlich gefärbtes dickflüssiges Oel über, welches pfeffermünzartig riecht.

Darin bilden sich bald Krystallblättchen, die sich jedoch wegen der dickflüssigen Beschaffenheit der Masse nicht gut durch Abpressen reinigen lassen.

Kocht man jedoch, ohne sie zu trennen, das Ganze anhaltend mit Wasser aus, so löst sich bis auf einen kleinen Theil öliger Substanz die Hauptmenge zu einer in der Hitze klaren Flüssigkeit, die durch ein nasses Filter abgegossen feine, blätterige, der Benzoësäure ähnliche Krystalle anschiefsen läfst. Diese können aus verdünntem Weingeist

umkrystallisirt, oder durch Destillation gereinigt werden. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich.

Ihrer Menge nach sind sie der kleinere Theil der Destillationsproducte der syrupösen Säure; der gröfsere ist in der wässerigen Lösung, aus der sie sich bildeten, enthalten, und hinterbleibt beim Verdunsten dieser wieder als saurer farbloser Syrup von der Zusammensetzung und dem Verhalten der ursprünglichen Säure, die demnach zum Theil destillirbar ist. Die Krystalle zeigten die Zusammensetzung des Camphersäureanhydrids.

0,3105 Grm. Subst. gaben 0,7458 Kohlensäure und 0,2165 Wasser.
0,1994 „ „ „ 0,4784 „ „ 0,1386 „

	$C_{10}H_{14}O_3$		
C	65,9	65,5	65,4
H	7,7	7,7	7,7

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

25) Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll- und Diglycolamidsäure-Verbindungen und eine neue Bildungsweise des Diäthylglycocolls und der Aethylglycolamidsäure;

von *W. Heintz.*

In meiner Arbeit „Ueber den Triglycolaminsäureäther, das Triglycolaminsäuretriamid und über die Constitution der Harnstoffe“ habe ich *) die Mittheilung von Versuchen ange-

*) Diese Annalen CXL, 264.

kündigt, die ich mit dem Zweck anzustellen beabsichtigte, das Oxäthylenammonamin, d. h. einen Harnstoff darzustellen, in welchem das Radical Carbonyl des Harnstoffs durch Oxäthylen (C^2H^2O) ersetzt ist.

Hauptsächlich standen zwei Wege zu Gebote, zu diesem Ziele zu gelangen, einmal den Monochloressigsäureäther mit alkoholischer Ammoniaklösung zu zersetzen, und dann der, den Aether des Glycocolls darzustellen und diesen durch alkoholisches Ammoniak zu zersetzen.

Ersteren Weg glaubte ich vorläufig bei Seite liegen lassen zu dürfen, weil aus den Erscheinungen, die ich*) bei Untersuchung der Producte der Einwirkung von trockenem kohlensaurem Ammoniak auf Monochloressigsäureäther beobachtete, hervorgeht, dafs dabei zwar Glycocolläther entsteht, nebenbei aber auch der Aether der Diglycolamidsäure und besonders viel von dem der Triglycolamidsäure, und dafs weder aus diesem Gemisch der Glycocolläther, noch auch aus dem Gemisch der daraus durch Ammoniak erzeugbaren Amide das Glycocollamid leicht abgeschieden werden kann. Das kohlensaure Ammoniak wirkt, abgesehen von der Abscheidung von Wasser und von Kohlensäure, durchaus, wie es von dem freien Ammoniak zu erwarten ist; nur würden bei Anwendung eines Ueberschusses des letzteren sich die Aether gar nicht bilden, sondern sofort die drei Amide, die dann nicht allein von einander, sondern auch von dem gebildeten Chlorammonium geschieden werden müfsten. Die bei dieser Methode hiernach zu erwartenden Schwierigkeiten haben mich von der Benutzung derselben zu dem genannten Zweck abgeschreckt.

Bei Anwendung der zweiten Methode war die Schwierigkeit, welche die Scheidung der Amide der drei Amid-

---

*) Diese Annalen CXLI, 355.

säuren und des Salmiaks bietet, vermieden; denn bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Glycocolläther kann neben Alkohol nur das Glycocollamid entstehen. Sobald es gelungen ist, diesen Aether im Zustande der Reinheit darzustellen, hat die Darstellung des genannten Amids keinerlei Schwierigkeiten mehr.

Allein es fragte sich allerdings, ob es möglich sein werde, diesen Aether zu erzeugen und rein zu gewinnen. Die Versuche, welche von Schilling *) einerseits, Kraut und Hartmann **) andererseits in dieser Richtung angestellt haben, sind nicht von günstigem Erfolge begleitet gewesen. Ersterer hat das Glycocoll selbst auf Jodäthyl und Jodmethyl einwirken lassen und dabei die Jodwasserstoffverbindung von zwei Basen erhalten, die er nicht im freien Zustande dargestellt hat. Nur von der Aethylbasis giebt er an, dafs sie, mit Silberoxyd aus der Jodverbindung abgeschieden, beim Eindampfen in wässeriger Lösung zersetzt werde, so dafs Glycocoll wieder entsteht, ein Umstand, der allerdings darauf hindeutet, dafs ihm die Jodwasserstoffverbindung des Glycocolläthers vorlag.

Nach den Versuchen von Kraut und Hartmann wird bei Einwirkung des Jodäthyls auf Glycocollsilber der Aether des Glycocolls ebenfalls nicht gebildet. Ja diese Chemiker sprechen es a. a. O. Seite 103 sogar als Factum aus, dafs der Glycinäthyläther nur in Verbindung mit Säuren beständig sei.

Ungeachtet die hier entgegenstehenden Schwierigkeiten auch nicht unbedeutend erscheinen, habe ich, Angesichts der mir schon bekannten Schwierigkeiten der Trennung der Amide der Glycolamidsäuren von einander und vom Salmiak,

---

) Diese Annalen CXXVII, 97.

**) Daselbst CXXXIII, 101*.

es doch vorgezogen, den Versuch zu machen, die Darstellung des Glycocolläthers zu erzielen, aus dem dann das Glycocollamid sicher und leicht darstellbar sein mufs, weil die Unmöglichkeit der Existenz des Glycocolläthers durch die bekannten Versuche keineswegs erwiesen erschien, was ja übrigens auch selbst Kraut und Hartmann nicht behauptet haben.

Freilich begannen bei meinen Versuchen die Schwierigkeiten schon früher als ich erwartet, da die Darstellung des Glycocollsilbers, welches mir zur Erzeugung des Glycocolläthers am Zweckmäfsigsten erschien, nicht so leicht ist, wie es nach den Arbeiten von Boussingault und Horsford erscheint. Kraut und Hartmann machen auf diese Schwierigkeiten schon aufmerksam.

Durch Monochloressigsäure wie in einem vorhergehenden Aufsatz (S. 49) angegeben rein dargestelltes Glycocoll wurde zum Zweck der Gewinnung des Glycocollsilbers in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und die nicht kochende aber heifse Lösung mit der äquivalenten Menge frisch dargestellten feuchten, aber sonst reinen Silberoxyds versetzt. Das Silberoxyd löste sich nicht auf, es schieden sich aber an der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Krystalle ab. Es wurde daher noch mehr heifsen Wassers zugesetzt, um die Auflösung der abgeschiedenen Krystalle zu ermöglichen. Es war dazu eine sehr bedeutende Menge Wasser nöthig und doch war das Silberoxyd nicht in Lösung gegangen. Nachdem die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt war, wurde filtrirt. Aber das Filtrat trübte sich wieder, ehe noch Krystalle sich abschieden. Es erschien undurchsichtig und grau. So waren auch die Krystalle gefärbt. Um dieselben rein zu erhalten, mufs man die Flüssigkeit erst filtriren, wenn sie fast erkaltet ist. Dann scheiden sich bei der weiteren Abkühlung kleine farblose körnige Krystalle aus, die beim Waschen und Trocknen

an der Luft sich im Dunkeln nur wenig grau färben, und welche die reine Silberverbindung des Glycocolls darstellen.

0,2431 Grm. derselben, die bei 100° C. getrocknet waren, wobei ein nur ganz unbedeutender Gewichtsverlust stattgefunden hatte, hinterließen geglüht 0,1445 Grm. Silber, d. h. 59,44 pC. Die Rechnung verlangt 59,34 pC.

Die pulverige Substanz, welche bei der Darstellung des Glycocollsilbers ungelöst bleibt, ist nicht mehr Silberoxyd, sondern Silber. Sie ist nicht mehr braun, sondern grau und löst sich in Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe auf.

Dafs das Silberoxyd durch Glycocoll in der Wärme reducirt wird, ist weder von Boussingault *), noch von Horsford **) angegeben. Erst Kraut und Hartmann ***) thun dieser Eigenschaft des Glycocolls Erwähnung.

Ich habe mich überzeugt, dafs bei mehrstündigem Erhitzen einer Lösung von Glycocollsilber bis nahe zum Kochen letzteres vollständig reducirt wird. In der Lösung ist keine Spur Silber mehr enthalten. Aus der Lösung krystallisirt beim Verdunsten Glycocoll, das an seinen Eigenschaften leicht erkannt werden kann. Eine Stickstoffbestimmung ergab 18,75 pC., Glycocoll enthält 18,67 pC. Stickstoff.

Nachdem das Glycocoll herauskrystallisirt ist, bleibt ein syrupartiger Rückstand, aus dem durch Aetzkalk Ammoniak reichlich entwickelt wird. Das gebildete Kalksalz ist weder glycolsaurer noch diglycolsaurer Kalk, vielmehr ist es leicht löslich, färbt verdünnte Eisenchloridlösung tief roth und reducirt Silbersalze und Quecksilberchlorid. Die freie Säure ist nicht flüchtig und hat ganz den Geruch der Ameisensäure.

) Ann. de Chim. et de Phys. [3] I, p. 258.

**) Diese Annalen LX, 86*.

***) Daselbst CXXXIII, 101*.

Der Vorgang bei der Zersetzung des Glycocollsilbers durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung ist also der, dafs ein Theil des Glycocolls regenerirt wird, während ein anderer kleinerer in Ameisensäure und Ammoniak übergeht. Es bildet sich aber auch etwas Kohlensäure, weil bekanntlich die Ameisensäure durch Silberoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.

Das Glycocollsilber ist in heifsem Wasser nur schwer löslich, und noch schwerer in kaltem. Ich erwähne diefs, weil nirgends sich darüber eine Angabe findet, Boussingault's und Horsford's Aeufserung aber, Silberoxyd sei in heifser Glycocolllösung leicht löslich, zu dem Irrthum verleiten könnte, die Leichtlöslichkeit sei eine Eigenschaft der dabei entstehenden Verbindung, was, wie gesagt, nicht der Fall ist.

Die Kenntnifs des Verhaltens des Glycocollsilbers in der Hitze ist wichtig bei Beurtheilung der Erscheinungen, die bei Einwirkung desselben auf Jodäthyl eintreten. Die geringe Ausbeute an ätherartiger Flüssigkeit, welche bei meinen in dieser Richtung angestellten Versuchen resultirte, erklärt sich zum Theil wenigstens dadurch, dafs ein grofser Theil des Glycocollsilbers zersetzt wurde, bevor das Jodäthyl darauf einwirken konnte.

Zu den Versuchen wurden gleiche Aequivalente Glycocollsilber und Jodäthyl mit absolutem Aether in Glasröhren eingeschmolzen und diese mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Hierbei bildete sich aber nicht einfach Jodsilber und eine ätherische Lösung des Glycocolläthers, sondern es haftete am Glase eine grofse Masse fester, kaum krystallinischer, zum gröfsten Theil dick syrupartig erscheinender Substanz. Es gelang nicht, dadurch eine weitere Einwirkung zu erzielen, dafs die Röhren noch einmal so in das Wasserbad gelegt wurden, dafs die feste Masse über der ätherischen Flüssig-

keit schwebte. Nach Zusatz von absolutem Alkohol veränderte sich dem Anschein nach die Masse bei mehrstündiger Einwirkung der Wasserbadhitze ebenfalls nur wenig. Es hatten sich nur deutlichere Krystalle gebildet.

A. Die von der festen Substanz getrennte alkoholisch-ätherische Lösung hinterläfst beim Erhitzen in einem Paraffinbade zuletzt bis 150° C. eine braune Flüssigkeit, welche im trockenen Luftstrom bei derselben Temperatur langsam überdestillirt werden kann. Um den Aether und etwa noch vorhandenes Jodäthyl vollkommen zu entfernen, ist es nöthig, bevor man das Destillat auffängt, lange Zeit Luft durch die bis 150° erhitzte Retorte bei ansteigendem Retortenhalse hindurchzuleiten. Die bis in den Hals der Retorte getriebenen Dämpfe der schwer flüchtigen Flüssigkeit verdichten sich hier wieder und fliefsen in die Retorte zurück, während der Aether und das Jodäthyl von der Luft fortgeführt werden.

Die Menge der so dargestellten farblosen Flüssigkeit betrug wenig mehr als 0,3 Grm. Mit der Zeit färbte sie sich wieder etwas gelb. Sie besafs einen alkalischen, den Aethylaminen ähnlichen, aber nur schwachen Geruch und reagirte sehr deutlich alkalisch. In Wasser ist sie etwas löslich, und diese Lösung besitzt, wie die des Triglycolamidsäureäthers, die Eigenschaft, in der Wärme sich zu trüben, in der Kälte wieder klar zu werden.

Ich habe diese Substanz der Analyse unterworfen, indessen Resultate erhalten, welche lehren, dafs dieselbe der Aether des Glycocolls nicht sein kann.

Die gefundenen Zahlen sind folgende :

I. 0,1055 Grm. lieferten 0,2167 Kohlensäure und 0,0987 Wasser.

II. 0,1731 Grm. gaben 0,1117 Platin.

Hieraus ergiebt sich :

	gefunden	Glycocoll-äther berechnet	Aethylgly-cocolläther berechnet	Diäthylgly-cocolläther berechnet
Kohlenstoff	56,01	46,60 C^4	54,96 C^6	60,38 C^8
Wasserstoff	10,40	8,74 H^9	9,92 H^{13}	10,69 H^{17}
Stickstoff	9,12	13,59 N^1	10,69 N^1	8,80 N
Sauerstoff	24,47	31,07 O^2	24,43 O^2	20,13 O^2
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Ich vermuthe, dafs die analysirte Flüssigkeit ein Gemisch war von Glycocolläther mit Diäthylglycocolläther, vielleicht auch mit Aethylglycocolläther. Den directen Beweis hierfür vermag ich nicht zu liefern, weil durch die Analyse das sämmtliche zu Gebote stehende Material verbraucht war und ich bei späteren ähnlichen Versuchen immer nur Spuren dieser Flüssigkeit erhielt. Die Gründe, weshalb ich der erwähnten Ansicht bin, werden im weiteren Verfolg dieser Abhandlung entwickelt werden.

B. Die von der Aetherlösung abgeschiedene Masse gab an kochenden absoluten 100procentigen Alkohol eine nicht unbedeutende Menge Substanz ab, die als ein brauner Syrup zurückblieb, als der Alkohol abdestillirt wurde. Dieser enthielt Jod, das durch Silberoxyd und Wasser entfernt wurde. Nach Abscheidung der geringen Menge gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, wobei sich der Geruch nach Aethylaminen entwickelt, wurde verdunstet und wieder ein gelblicher Syrup erhalten, aus dem sich Krystalle nicht abscheiden liefsen. Kupferoxydhydrat wurde davon leicht zu einer aufserordentlich tiefblauen Flüssigkeit aufgelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung bilden sich Krystalle von sehr tief blauer Farbe, die im Wasser sehr leicht löslich waren, also nicht Glycocollkupfer sein konnten. Sie lösten sich aber auch äufserst leicht selbst in ganz absolutem Alkohol, und aus dieser Lösung wurden sie durch Aether nur unvollkommen gefällt. Danach konnten sie nicht aus Aethylglycocoll-

kupfer bestehen. Die angegebenen Eigenschaften sind aber die des Diäthylglycocollkupfers.

Eine Kupferbestimmung der mehrfach umkrystallisirten Verbindung liefert den Beweis, dafs dieselbe wirklich daraus bestand.

0,2998 Grm. bei 115° C. getrockneter Substanz hinterliefsen 0,0734 Kupferoxyd. Sie enthielt also 19,54 pC. Kupfer. Die Theorie verlangt 19,61 pC.

Bei Gelegenheit der Untersuchung dieses Körpers ist es mir gelungen, seinen Gehalt an Krystallwasser genauer festzustellen, als es mir *) früher möglich gewesen war.

0,3660 Grm. der nur 24 Stunden der Luft ausgesetzt gewesenen Krystalle verloren bei 115° 0,0662 Wasser.

Die Menge des Krystallwassers beträgt 18,09 pC. Die krystallisirte Verbindung ist also gemäfs der Formel $C^{12}H^{24}CuN^{2}O^{4} + 4H^{2}O$ zusammengesetzt, welche 18,23 pC. Wasser erfordert.

C. Die von dem Alkoholauszuge getrennte Masse gab an Wasser noch eine bedeutende Menge Substanz ab. Die Lösung enthielt etwas Jod, das durch Silberoxyd entfernt wurde. Nach Abscheidung des geringen Quantums in Lösung gegangenen Silberoxyds durch Schwefelwasserstoff ergab sich die Hauptmasse des gelösten Körpers als Glycocoll, welches durch blofses Umkrystallisiren vollkommen gereinigt werden konnte. Es wurde an seinem süfsen Geschmack, seiner Krystallform und an den Eigenschaften der daraus erzeugten Kupferverbindung als solches erkannt.

D. Der Rückstand endlich bestand im Wesentlichen aus Jodsilber, enthielt aber auch etwas metallisches Silber, da es beim Erhitzen mit Salpetersäure salpetrige Dämpfe entwickelte und sich in der erhaltenen Lösung etwas Silber vorfand.

) Diese Annalen CXL, 220.

Nach diesen Beobachtungen ist der Vorgang bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocollsilber bei Gegenwart von Aether kein einfacher, theils weil das Glycocollsilber schon bei einer Temperatur, bei der der Austausch von Aethyl und Wasserstoff noch nicht leicht geschieht, eine Zersetzung erleidet, durch welche Glycocoll und metallisches Silber einerseits, Ameisensäure, Kohlensäure, Wasser und Ammoniak andererseits gebildet werden, theils weil hierbei eine in Aether nicht lösliche Masse entsteht, die zusammenklebt, dabei noch unzersetztes Glycocollsilber und Glycocoll einschliefst und vor der weiteren Einwirkung des Jodäthyls schützt; deshalb erhält man Producte, die eigentlich nur bei Anwendung eines Ueberschusses von Jodäthyl entstehen sollten, und das ist vielleicht mit der Grund, weshalb im Glycocollsilber nicht nur das Silber durch Aethyl ersetzt wird, sondern auch die beiden extraradicalen Wasserstoffatome. Das Ammoniak aber, welches sich bei jenem Zersetzungsprocefs bildet, geht zum Theil durch Einwirkung des Jodäthyls in Aethylbasen über; daher der Geruch der Producte nach diesen Basen, wenn sie alkalisch gemacht werden.

Vergeblich habe ich mich bemüht, aus dem Product der Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll, welches v. Schilling untersucht hat, den Glycocolläther zu erhalten. Anstatt des Alkohols, den v. Schilling angewendet hatte, war bei meinem Versuch absoluter Aether den beiden Körpern beigemischt worden. Es fand sich aber, dafs dieser Aether nur sehr wenig Substanz aufgenommen hatte, und diese war zudem jodhaltig. Als der Aether mit Silberoxyd geschüttelt, filtrirt und durch Chlorcalcium entwässert worden war, hinterliefs er beim Destilliren nur eine sehr geringe Menge Rückstand. Auch als die rückständige feste Substanz mit Aether und Silberoxyd geschüttelt wurde, nahm dieses Lösungsmittel nur Spuren organischer Substanz auf.

Der Versuch, das bei 120° C. getrocknete Glycocollkupfer durch die äquivalente Menge Jodäthyl bei Gegenwart von metallischem Kupfer und Aether unter Bildung von Kupferjodür in den Glycocolläther zu verwandeln, gelang nicht. Bei 100° C. fand gar keine Einwirkung statt. Bei höherer Temperatur trat Braunfärbung und Bildung von Gas ein, welches mit leuchtender Flamme brannte. In dem Aether war nur eine sehr kleine Menge Substanz enthalten. Die Producte schienen dieselben zu sein, wie die bei Anwendung des Glycocollsilbers erhaltenen.

Auch ein Versuch mit Glycocollblei führte nicht zu besseren Resultaten. Er bestätigt und erweitert nur die mittelst des Glycocollsilbers erhaltenen.

Die Darstellung des Glycocollblei's ist nicht schwierig, wie diefs schon Boussingault *) angiebt. Man hat nur Glycocoll mit Bleioxydhydrat und etwas Wasser zu kochen und die heifs filtrirte Flüssigkeit vor der Kohlensäure der Luft geschützt erkalten zu lassen.

Die Krystalle des Glycocollblei's verlieren bei 100° C. ihr Krystallwasser. Um aber die Zersetzung desselben durch die Kohlensäure zu vermeiden, mufs das Trocknen in einem kohlensäurefreien Luftstrom geschehen. Schmilzt man die so getrocknete Verbindung mit der äquivalenten Menge Jodäthyl und absolutem Aether in Röhren ein und erhitzt man die Mischung im Wasserbade, so bildet sich auch in diesem Falle eine zusammengeklebte halbfeste Masse, die von gebildetem Jodblei gelb gefärbt ist, aber hier und da noch weifs erscheint. Es enthält die Masse also noch unzersetztes Glycocollblei.

Um diefs auch zu zersetzen, fügte ich bei meinem Versuch Alkohol hinzu, und erhitzte wieder im Wasserbade

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] I, 262.

mehrere Stunden. Dabei war aber die Zersetzung noch nicht vollendet. Denn die von dem Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit gab ein farbloses Destillat, welches viel Jod enthielt. Es war also offenbar noch Jodäthyl und daher auch Glycocollblei unzersetzt geblieben. Im Aether-Alkohol war überhaupt nur wenig nicht flüssige Substanz gelöst enthalten, die nur zum geringsten Theil in reinem Aether löslich war.

Diefs war der Grund, weshalb ich die Operation der Erhitzung im Wasserbade, aber diefsmal nach Zusatz eines Ueberschusses von Jodäthyl und von reinem absolutem Alkohol, mit dem in Aether-Alkohol nicht gelösten Rückstande noch einmal wiederholte.

Die feste Masse erschien nun rein gelb. Sie bestand aus Jodblei, welches durch eine gelbe krystallinische, an der Grenze der Flüssigkeitsschicht aus flachen nadelförmigen Krystallen bestehende Masse verkittet war.

Beim Auskochen dieser Masse, zuerst mit der darüberstehenden, Jodäthyl enthaltenden Flüssigkeit, dann mit absolutem Alkohol, resultirten rothe Flüssigkeiten, welche von dem schliefslich nur noch wenig organische Substanz an Wasser abgebenden Jodblei abfiltrirt beim Erkalten noch einen gelben Niederschlag von Jodblei absetzten. Die davon durch Filtration getrennte Flüssigkeit hinterliefs beim Abdestilliren des Alkohols einen braunrothen Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrte.

Zur weiteren Untersuchung dieser krystallinischen Masse wurde dieselbe in Wasser gelöst, wobei theils noch etwas Jodblei, theils eine braune organische Substanz in nicht grofser Menge zurückblieb; deshalb wurde die wässerige Lösung mehrfach mit Aether geschüttelt, welcher etwas freies Jod und die im Wasser nicht lösliche organische Substanz aufnahm. Das Jod wurde dem von der wässerigen Lösung geschiedenen Aether durch Schütteln mit Quecksilber

entzogen, endlich der Aether mit Chlorcalcium entwässert. Der nun nur schwach gelb gefärbte Aether hinterliefs beim Abdestilliren nur eine kleine Menge nicht flüchtiger, allmälig festwerdender Substanz, also keine ätherartige Flüssigkeit.

Aus der wässerigen, durch Schütteln mit Aether vom freien Jod möglichst befreiten Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit Silberoxyd das Jod, durch Schwefelwasserstoff die geringe Menge gelösten Silberoxyds entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit besafs stark alkalische Reaction, die jedoch bei längerem Erhitzen oder auch bei sehr langem Stehen in der Kälte vollständig verschwand. Durch Hindurchleiten von Luft wurde nur eine Spur basischer Substanz der Lösung entzogen und dem vorgeschlagenen Wasser zugeführt. In der That ist es weder Ammoniak noch eins der Aethylamine, welches die alkalische Reaction besitzt, sondern die aus dem Glycocoll gebildete Substanz selbst reagirt alkalisch. Offenbar ist das Verhältnifs hier dasselbe, wie bei dem weiter unten zu erwähnenden Aethyldiglycolamidsäureäther, der alkalisch reagirt, während die Aethyldiglycolamidsäure sogar saure Reaction besitzt. Gewifs war die Jodwasserstoffverbindung des Aethers entweder des Glycocolls oder Aethylglycocolls oder Diäthylglycocolls, oder aller drei gebildet worden, und bei Abscheidung des Jodwasserstoffs durch Silberoxyd hatten sich die Aether gebildet, die in Wasser gelöst erst nach und nach in die neutral reagirenden Körper Glycocoll, Aethylglycocoll, Diäthylglycocoll übergingen.

Welche dieser Körper in der Lösung wirklich vorhanden waren, ergiebt sich durch folgende Versuche. Bei anhaltendem Kochen derselben mit Kupferoxydhydrat entstand eine tief blaue Lösung, welche beim Verdunsten Glycocollkupfer absetzte. Die davon möglichst getrennte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol kochend ausgezogen. Die Lösung war aufserordentlich tief dunkelblau,

wie die des Diäthylglycocollkupfers. Zur Reinigung diente der Umstand, dafs diese Kupferverbindung selbst in ätherhaltigem Alkohol, wenn auch nicht in allen Verhältnissen löslich ist. Durch Zusatz des gleichen Volums Aether fällt noch ein flockiger Niederschlag von grünlicher Farbe. Die davon getrennte Flüssigkeit enthält das Diäthylglycocollkupfer.

Dieses rein zu erhalten gelang nicht. Die äufserst tief dunkelblaue Lösung ging durch Verdunsten in einen blauschwarzen Syrup über, der nicht in Krystalle verwandelt werden konnte. Durch allmäligen Zusatz von absolutem Aether zu der ganz concentrirten Lösung dieser blauen fast festen Masse entstanden ebenfalls nicht Krystalle; es fiel vielmehr eine trübe dunkelblaue dick syrupartige Masse nieder. Gewifs krystallisirte das Diäthylglycocollkupfer, welches ohne Zweifel die Hauptmasse dieser Substanz bildete, nur deshalb nicht, weil es noch Verunreinigungen enthielt, welche die Krystallisation des so sehr leicht löslichen Körpers verhinderten.

Zur weiteren Bestätigung dessen verwandelte ich diesen Körper dadurch in die Platinverbindung, dafs ich das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällte und die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure und Platinchlorid versetzte und im Wasserbade möglichst vom Wasser befreite. Den Rückstand löste ich in absolutem Alkohol und fällte die Lösung mit absolutem Aether. Der flüssige Niederschlag, der durch Abwaschen mit absolutem Aether gereinigt worden war, wurde im Vacuum zunächst von dem Aether befreit, dann in wenig Wasser gelöst und von Neuem im Vacuum verdunstet. Es bildeten sich dabei allmälig orangegelbe Krystalle, die von der dickflüssigen Mutterlauge abgeprefst und analysirt wurden.

0,2460 Grm. derselben verloren bei 115° C. 0,0064 an Gewicht. Nach dem Glühen blieben 0,0731 Platin.

Hieraus ergiebt sich ein Gehalt der analysirten Substanz an Wasser von 2,60 pC., an Platin von 29,72 pC.

Das salzsaure Diäthylglycocollplatinchlorid enthält nach meiner ersten Untersuchung 2,60 pC. Wasser und 29,27 pC. Platin.

Allerdings ist die gefundene Platinmenge fast um ein halbes Procent zu hoch ausgefallen. Es läfst sich diefs aber auch nicht anders erwarten. Denn die analysirte Verbindung war aus einer dick syrupartigen Mutterlauge herauskrystallisirt und von derselben, die sicher noch fremde Stoffe enthielt, nur abgeprefst worden. Ich halte es durch diese Bestimmung für erwiesen, dafs dieselbe im Wesentlichen aus salzsaurem Diäthylglycocollplatinchlorid bestand.

Das im absoluten Alkohol unlösliche Kupfersalz mufste noch Glycocollkupfer vielleicht neben Aethylglycocollkupfer enthalten. Um diefs festzustellen wurde ersteres, das in Wasser schwer löslich ist, durch Krystallisation möglichst ausgeschieden und die restirende Mutterlauge etwas verdünnt mit etwa dem gleichen Volum Alkohol gemischt. Das Filtrat hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbade nur eine kleine Menge einer tiefblauen Substanz, deren Lösung in Wasser im Vacuum verdunstet krystallinisch erschien. Wurden diese Krystalle in einigen Tropfen heifsen Wassers gelöst, so bildeten sich beim Erkalten der Lösung nadelförmige Krystalle von ganz dem Aussehen des Glycocollkupfers. Zwischen den feinen nadelförmigen Krystallen fanden sich etwas gröfsere prismatische Krystalle eingebettet, die man wohl für das Aethylglycocollkupfer hätte halten können. Allein der Umstand, dafs durch Anrühren derselben mit kaltem Wasser gerade sie ungelöst blieben, lieferte den Nachweis, dafs sie aus diesem Körper, welcher viel leichter in Wasser löslich ist als Glycocollkupfer, nicht bestehen konnten, sondern nur etwas gröfsere Krystalle von letzterem Körper waren.

Auch aus der von diesen Krystallen getrennten Mutterlauge gelang es nicht, Aethylglycocollkupfer abzuscheiden. Zur Trockne verdunstet liefs sie einen Rückstand, der zum Theil in einer geringen Menge absoluten Alkohols löslich war, zum Theil sich darin nicht löste. Da Aethylglycocollkupfer in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich ist, so konnte es nur in dem unlöslichen Theile enthalten sein. Dieser aber bestand noch aus Glycocollkupfer, wie seine Schwerlöslichkeit und die Form der Krystalle ergab.

Es ist mir hiernach nicht gelungen, unter den Umsetzungsproducten des Glycocollblei's durch Jodäthyl auch Aethylglycocoll aufzufinden. Ich halte es dessen ungeachtet für wahrscheinlich, dafs auch dieser Körper hierbei entsteht, wenn auch vielleicht immer nur in sehr kleiner Menge.

Die Beobachtung, dafs durch Jodäthyl das Glycocoll in Aethyl- und Diäthylglycocoll übergeführt werden kann, liefs hoffen, in gleicher Weise aus Diglycolamidsäure Aethyldiglycolamidsäure bilden zu können. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Zunächst liefs ich äquivalente Mengen diglycolamidsauren Silbers und Jodäthyl bei Gegenwart von absolutem Aether im Wasserbade einwirken. Auch hier entstand, wie bei den ähnlichen Versuchen mit Glycocollverbindungen, eine zusammengeklebte Masse, über welcher der gelb gefärbte Aether schwamm. Dieser Aether hatte aber organische Substanz aufgelöst.

Er wurde von der festen Masse getrennt und im Wasserbade abdestillirt. In dem abdestillirten Aether war kaum noch etwas Jodäthyl aufzufinden. Das Jodäthyl war also fast ganz zersetzt. Zu dem Rückstande von dieser Destillation wurde der Rückstand hinzugethan, welcher beim Auskochen der festen Masse mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols, Filtriren und Abdestilliren des Alkohols zurückblieb, weil er

fast ganz gleiche Beschaffenheit hatte, wie jener. Jener Rückstand destillirte nicht über, als er im Wasserbade unter Hindurchleiten von trockener Luft erhitzt wurde. Nachdem dadurch der Aether und das Jodäthyl vollkommen entfernt waren, wurde die Destillation bei 200 bis 220° im Luftstrom eingeleitet. Die Flüssigkeit kam dadurch nicht ins Kochen, sondern ging nur sehr langsam über.

Die so erhaltene Flüssigkeit war der nicht ganz reine Aethyldiglycolamidsäureäther, wie folgende Versuche beweisen.

Die Analyse der erhaltenen Flüssigkeit lieferte folgende Zahlen :

I. 0,2728 Grm. lieferten 0,5348 Kohlensäure und 0,2130 Wasser.
II. 0,1914 Grm. gaben 0,916 Platin.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	53,46	55,30	10 C
Wasserstoff	8,68	8,76	19 H
Stickstoff	6,80	6,45	1 N
Sauerstoff	31,06	29,49	4 O
	100,00	100,00.	

Da sich bei Untersuchung des Aethers fand, dafs noch etwas Jod in Form einer Jodverbindung darin enthalten war, so schüttelte ich denselben in Aether aufgelöst mit Wasser und etwas Silberoxyd, trocknete die Aetherlösung mit Chlorcalcium, entfernte den Aether im Wasserbade und Luftstrom vollständig und destillirte endlich die Substanz noch einmal bei 200 bis 220° im Luftstrom.

Die Analyse ergab nun Folgendes :

I. 0,3061 Grm. lieferten 0,1403 Platin.
II. 0,2244 Grm. gaben 0,4507 Kohlensäure und 0,1772 Wasser.

Diefs entspricht :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	54,78	55,30	10 Є
Wasserstoff	8,77	8,76	19 H
Stickstoff	6,51	6,45	1 N
Sauerstoff	29,94	29,49	4 Ѳ
	100,00	100,00.	

Dafs diese analysirte Flüssigkeit im Wesentlichen aus Aethyldiglycolamidsäureäther bestand, dessen Formel ist :

$$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}Є^2H^2Ѳ\\ Є^2H^5\end{matrix}\right\}Ѳ\\ \left.\begin{matrix}Є^2H^2Ѳ\\ Є^2H^5\end{matrix}\right\}Ѳ\\ Є^2H^5\end{cases}$$

ergiebt sich daraus, dafs durch Zersetzung derselben mittelst Barythydrat ein schwer lösliches Barytsalz entstand, welches durch verdünnte Schwefelsäure genau zersetzt eine Flüssigkeit lieferte, die Kupferoxydhydrat mit schön blauer Farbe auflöste, welche Lösung beim Verdunsten im Wasserbade ein nicht ganz leicht lösliches blaues, mikroscopische quadratische Tafeln bildendes Salz von der Zusammensetzung des äthylglycolamidsauren Kupfers absetzte.

Das so dargestellte Salz, welches bei 110° kaum etwas an Gewicht verlor, lieferte folgende analytische Resultate :

I. 0,2648 Grm. hinterliefsen geglüht 0,0946 Kupferoxyd.

II. 0,3105 Grm. gaben 0,3643 Kohlensäure, 0,1159 Wasser und 0,1113 Kupferoxyd.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	32,00	32,36	6 Є
Wasserstoff	—	4,15	4,04	9 H
Kupfer	28,52	28,61	28,54	1 Єu
Stickstoff	—	—	6,29	1 N
Sauerstoff	—	—	28,77	4 Ѳ
			100,00.	

Der das Jodsilber enthaltende Rückstand, von welchem die ätherische Lösung des Aethylglycolamidsäureäthers ge-

trennt worden, war noch sehr reich an organischer Substanz. Offenbar war die Umsetzung des diglycolamidsauren Silbers nicht beendet, da nur so viel Jodäthyl zugesetzt worden war, als nothwendig war zum Ersatz des Silbers durch Aethyl, während, wie die vorstehenden Versuche lehren, auch noch Wasserstoff ihm Platz gemacht hatte. Ich wollte ihn deshalb mit einem Ueberschufs von Jodäthyl und Alkohol vollständig zersetzen; allein durch einen unglücklichen Zufall wurde diese Absicht vereitelt.

Darum mufste ich eine neue Portion diglycolamidsauren Silbers mit überschüssigem Jodäthyl und Alkohol vollständig zu zersetzen suchen.

38 Grm. des Silbersalzes, 66 Grm. Jodäthyl und eine reichliche Menge absoluten Alkohols wurden in zugeschmolzenen Röhren sechs Stunden im Wasserbade erhitzt. Auch diefsmal entstand eine zusammengeballte Masse, in der nadelförmige Krystalle eingebettet lagen. Die Masse wurde mit absolutem Alkohol, endlich mit Wasser ausgekocht, worin sich aber nur noch wenig auflöste. Sämmtliche Rückstände dieser Auszüge wurden vereinigt zuerst in Wasser gelöst und mit Aether vielfach geschüttelt.

Sämmtliche vereinigte ätherische Auszüge hinterliefsen, nachdem sie durch Schütteln mit Quecksilber von etwas freiem Jod befreit und mit Chlorcalcium entwässert waren, nur eine unbedeutende Menge einer in der Kälte nicht flüssigen, sondern festen Substanz.

Die wässerige Lösung wurde durch Schütteln mit Silberoxyd von dem reichlich darin enthaltenen gebundenen Jod, durch Schwefelwasserstoff von dem aufgelösten Silberoxyd befreit und die klar filtrirte Flüssigkeit unter Zusatz von überschüssigem Barythydrat stark eingekocht. Es schied sich eine reichliche Menge eines schwer löslichen Barytsalzes ab, das von der Mutterlauge möglichst vollkommen getrennt

wurde. Diese Mutterlauge lieferte, durch Schwefelsäure genau zersetzt, beim Eindunsten schon an ihrer Form leicht erkennbare Krystalle von Diglycolamidsäure.

Das schwer lösliche Barytsalz wurde genau so behandelt, wie das gleiche, aus dem Aethyldiglycolamidsäureäther entstandene, und dabei eben dieselben Erscheinungen beobachtet.

Das erzeugte Kupfersalz war nicht ganz leicht löslich, krystallisirte durch Erkalten der kochend gesättigten Lösung nicht, und bestand aus kleinen mikroscopischen rechtwinkeligen Täfelchen, die jedoch etwas gröfser erschienen, als ich das diäthylglycolamidsaure Kupfer bis dahin gesehen hatte. Diefs erweckte schon in mir die Vermuthung, dafs noch diglycolamidsaures Kupfer beigemengt sei, das in ganz ähnlichen, nur etwas gröfseren, auch schwer löslichen rechtwinkeligen Tafeln anschiefst, welche Krystallwasser enthalten. Bei 110° C. erlitt in der That das lufttrockene Salz einen Gewichtsverlust.

0,4104 Grm. desselben verloren bei 110°, zuletzt bei 145° getrocknet 0,0322 an Gewicht. Der Rückstand hinterliefs geglüht 0,1444 Kupferoxyd.

Nach diesen Resultaten besteht das analysirte Salz aus gleichen Aequivalenten von di- und von äthyldiglycolamidsaurem Kupfer, wonach es 7,95 pC. Wasser enthalten und 35,10 pC. Kupferoxyd liefern mufs. Gefunden sind von jenem 7,85 pC., von diesem 35,19 pC.

Zur Scheidung der Diglycolamidsäure von der Aethyldiglycolamidsäure verwandelte ich das Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff in die freie Säure. Durch Verdunsten der filtrirten Lösung im Wasserbade wurde ein Syrup erhalten, der in Alkohol sich nicht löste, auf Zusatz von etwas Wasser und Alkohol aber einen weifsen krystallinischen Niederschlag absetzte. Diesen filtrirte ich ab und schied aus dem Filtrat mittelst Alkohol so viel von der in Alkohol nicht lös-

lichen Substanz als möglich aus. Diese war in Wasser nicht ganz leicht löslich und besafs alle Eigenschaften der Diglycolamidsäure, namentlich ihre Krystallform.

Die von dem Alkohol aufgenommene Substanz gab mit Barythydrat im Ueberschufs gekocht das öfters schon erwähnte, schwer lösliche Barytsalz, welches gewaschen und in Kupfersalz verwandelt endlich eine Verbindung lieferte, welche alle Eigenschaften nicht nur, sondern auch die Zusammensetzung des äthyldiglycolamidsauren Kupfers besafs.

Bei 110° getrocknet verlor dieser Körper durchaus nicht an Gewicht, und der Kupfergehalt war genau der des äthyldiglycolamidsauren Kupfers.

0,2087 Grm. desselben gaben 0,0747 Kupferoxyd = 35,79 pC. Die Theorie verlangt 35,73 pC.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs wenn Glycocoll oder seine Verbindungen mit Basen bei höherer Temperatur der Einwirkung des Jodäthyls ausgesetzt sind, nicht nur das Metall, sondern auch der Ammoniakwasserstoff durch Aethyl ersetzt wird. Es widerstreitet diese Beobachtung der Angabe von v. Schilling, der, als er Jodäthyl auf Glycocoll einwirken liefs, die Bildung der jodwasserstoffsauren Verbindung eines einfachäthylirten Glycocolls beobachtet haben will. Ich glaube, dafs meine Versuche beweisen, dafs, was er unter Händen hatte, ein Gemisch war von jodwasserstoffsaurem Glycocoll und von jodwasserstoffsaurem Diäthylglycocolläther. Bei der Zersetzung dieses Gemisches durch Silberoxyd bildete sich dann das Gemisch von Glycocoll mit Diäthylglycocolläther, welcher letztere alkalisch reagirt. Beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade ging dann dieser Aether in das nicht alkalisch reagirende Diäthylglycocoll über.

Dafs immer nur eine kleine Menge des Glycocolls in eine äthylirte Verbindung übergeht, selbst wenn ein Ueber-

schufs von Jodäthyl und viel Alkohol zugegen ist, beruht darauf, dafs aus einem Molecul Glycocoll drei, aus einem Molecul Glycocollverbindung zwei Molecule Jodwasserstoff entstehen, die sich mit dem Glycocoll verbindend die weitere Aethylirung desselben verhindern.

Die Diglycolamidsäure verhält sich gegen Jodäthyl dem Glycocoll ganz analog. Wie aus diesem als Hauptproduct Diäthylglycocolläther entsteht, der zum Theil frei, zum Theil an Jodwasserstoff gebunden sein kann, so entsteht aus jenem als Hauptproduct theils freier, theils an die genannte Säure gebundener Aethyldiglycolamidsäureäther. Als Nebenproduct wird in reichlicher Menge die Jodwasserstoffverbindung hier der Diglycolamidsäure, dort des Glycocolls erhalten.

Ich kann nicht unterlassen, schliefslich dankend zu erwähnen, dafs ich mich bei vorstehender Arbeit der wirksamen Hülfe meines Assistenten, des Herrn W. Lueddecke, zu erfreuen hatte.

Halle, den 10. August 1867.

---

26) Analyse des Ferrocyancadmiumkaliums;

von *C. Herrmann*, stud. pharm.

Der gelblichweifse Niederschlag, welcher beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd mit gelbem Blutlaugensalz entsteht, ist, so viel ich habe finden können, noch nicht analysirt worden. Wo derselbe erwähnt wird, ist er als Cadmiumeisencyanür oder Cyaneisencadmium bezeichnet. Wittstein *) erwähnt von diesem Nieder-

*) Buchner's Repertorium LXIII, 316.

schlage, dafs er in Ammoniak leicht, in Ammoniaksalzen nur unvollständig löslich sei, welche letztere Angabe von Brett*) bestätigt wird. Ich habe diesen Niederschlag dargestellt, analysirt und gefunden, dafs er anders zusammengesetzt ist, als man bisher angenommen hat. Zur Darstellung desselben wurde schwefelsaures Cadmiumoxyd in wässeriger Lösung durch überschüssige Kaliumeisencyanürlösung gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und so lange mit destillirtem Wasser ausgesüfst, bis das Waschwasser sowohl als auch der Niederschlag keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gaben.

Einige qualitative Proben lehrten, dafs die Waschwasser stets kleine Mengen von Kalium, Cadmium und Ferrocyan enthielten, selbst lange nach Entfernung aller Schwefelsäure. Man durfte annehmen, dafs das Kalium chemisch gebunden in der Verbindung enthalten sei.

Zur Analyse wurde die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure eingedampft und so lange schwach geglüht, als noch Schwefelsäuredämpfe entwichen. Der in Salzsäure gelöste Rückstand wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Cadmium, welches als Cadmiumoxyd bestimmt wurde, niederzuschlagen. Dann wurde nach Oxydation mit Salpetersäure das Eisen mit Ammoniak gefällt; schliefslich wurde das Kalium als schwefelsaures Kali bestimmt.

0,9325 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben

Eisenoxyd	0,1775 Grm.
Cadmiumoxyd	0,2800 „
Schwefels. Kali	0,3720 „

Da durch einen anderen Versuch sich herausstellte, dafs die Substanz 1,5 pC. hygroscopisches Wasser enthielt, welches bei 110° entwich, so entsprechen 0,9325 Grm. lufttrockener 0,9185 Grm. trockener Substanz. Darin also sind enthalten :

---

*) Diese Annalen XXIII, 137.

Eisen	0,1248 Grm.
Cadmium	0,2450 „
Kalium	0,1667 „

Um den Cyangehalt zu ermitteln wurde der Kohlenstoff nach Art der organischen Elementaranalyse als Kohlensäure bestimmt, indem auch für Austreibung der an Kali gebunden bleibenden Kohlensäure gesorgt wurde. 0,2271 Grm. der bei 110⁰ getrockneten Substanz gaben 0,1429 Grm. Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich für die Verbindung die Formel :

$$\left.\begin{matrix}FeCy^6\\ ƟdK^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ.$$

	berechnet	gefunden
1 Fe	13,33	13,53
1 Ɵd	26,67	26,67
2 K	18,57	18,16
6 ƟN	37,14	37,12
1 $H^2Ɵ$	4,29	4,52
	100,00	100,00.

Halle a. d. S., den 10. August 1867.

Ueber einige Fluordoppelsalze des Antimons und des Arsens;

von *C. Marignac* *).

Nachdem mich meine Untersuchungen über die Fluorverbindungen des Niobs und des Tantals zu der Annahme geführt hatten, dafs diese Verbindungen 5 Atome Fluor ent-

*) Aus d. Archives des sciences phys. et nat., nouvelle série, XXVIII, 5 mitgetheilt.

halten, schien es mir Interesse zu bieten, die analogen Verbindungen zu untersuchen, welche das Antimon und das Arsen bilden können sollen. Ich hatte gehofft, bei diesen Verbindungen Beziehungen des Isomorphismus wiederzufinden, welche eine neue Stütze für die Theorie abgegeben hätten, die ich über die Constitution der Niob- und Tantal-Verbindungen dargelegt habe.

Diese Hoffnung ist nicht in Erfüllung gegangen. Ich habe bei der Untersuchung dieser Salze keinen einzigen Fall gefunden, wo Isomorphismus mit einer Niobfluorid- oder Tantalfluorid-Verbindung vorhanden wäre. Doch scheint mir die Frage noch nicht in ganz bestimmter Weise entschieden zu sein; die Antimonfluorid- und die Arsenfluorid-Doppelsalze krystallisiren wegen ihrer grofsen Löslichkeit schlecht, so dafs ich nach einer grofsen Zahl von Versuchen, welche grofsentheils resultatlos blieben, nur eine, dafür allzu beschränkte Zahl krystallisirter Doppelsalze erhalten konnte, dafs ich die aus der Abwesenheit des Isomorphismus mit den entsprechenden Niob- und Tantal-Verbindungen gezogene Schlufsfolgerung verallgemeinern dürfte. Uebrigens mufs man das wohl anerkennen, dafs die Eigenschaften der beiden letzteren Elemente sie beträchtlich von dem Antimon und dem Arsen entfernen, so dafs, ungeachtet der Analogie in der Constitution ihrer hauptsächlichsten Verbindungen, der Isomorphismus dieser Verbindungen zwar als möglich zu betrachten, aber nicht als mit grofser Wahrscheinlichkeit stattfindend zu erwarten war. Man könnte noch eine gute Zahl von Verbindungen namhaft machen, für welche die Analogie der Zusammensetzung nicht in Zweifel gezogen wird und für welche doch Beziehungen des Isomorphismus nicht zu existiren scheinen oder wenigstens bis jetzt sich nicht ergeben haben. So sind solche Beziehungen, wie ich

glaube, noch nicht für arsensaure und antimonsaure Salze beobachtet worden.

Ungeachtet das Resultat der hier mitzutheilenden Untersuchungen in dieser Beziehung ein negatives ist, scheint es mir doch nicht ohne Interesse, durch ihre Veröffentlichung die Existenz und die Constitution dieser beiden Klassen von Verbindungen kennen zu lehren, welche noch nicht untersucht worden waren.

Antimonfluorid-Doppelsalze.

Berzelius nimmt in seinem Lehrbuch der Chemie die Existenz von drei Fluorverbindungen des Antimons an, welche den drei Sauerstoffverbindungen dieses Metalls entsprechen; aber er beschränkt sich auf die Angabe, dafs sie in Wasser löslich und der Vereinigung mit basischen Fluormetallen fähig sind. Er scheint diese Verbindungen nicht specieller untersucht zu haben.

Ein einziger Chemiker hat sich meines Wissens damit beschäftigt. Flückiger *) hat eine Abhandlung über die Fluorsalze des Antimons veröffentlicht, in welcher er eine sehr vollständige Beschreibung des Antimonfluorürs $SbFl_3$ und seiner Verbindungen mit basischen Fluormetallen gegeben hat. Ich habe ihm, was diese interessante Arbeit betrifft, nur vorzuwerfen, dafs er diese Verbindungen als *Fluorantimoniate* benannt hat, welche Benennung offenbar ungeeignet ist und eine unrichtige Vorstellung von ihrer Constitution giebt; es wären diese Verbindungen als *Fluorantimonite* oder *Fluantimonite* zu benennen.

Flückiger hielt sich für berechtigt, ihnen jene Benennung zu geben, weil, seiner Ansicht nach und Berzelius'

*) Dissertation, Heidelberg 1852. Im Auszug in diesen Annalen LXXXIV, 248.

Angabe entgegen, das Antimonfluorid $SbFl_5$ weder im freien Zustande noch in Verbindung mit basischen Fluormetallen existirt. Er versuchte, die Antimonsäure für sich und bei Anwesenheit von Kali mit Fluorwasserstoffsäure zu behandeln, und er versichert, dafs sie sich unter diesen Umständen nicht gelöst habe. Ich habe ganz andersartige Resultate erhalten. Antimonsäurehydrat sowohl als auch antimonsaures Kali oder antimonsaures Natron lösen sich ohne Schwierigkeit in Fluorwasserstoffsäure, und es entstehen auf diese Art Antimonfluorid und Verbindungen desselben mit basischen Fluormetallen.

Woher kann der Irrthum rühren, in welchen jener Chemiker gefallen ist? Man könnte ihn vielleicht durch die Vermuthung erklären, dafs Flückiger sich darauf beschränkt haben möge, die Anwesenheit des Antimons in der Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aufzusuchen und dafs er aus dem Ausbleiben einer Fällung auf die Abwesenheit dieses Metalls geschlossen habe. Nun ist es eine sonderbare Eigenschaft des Antimonfluorids und seiner Verbindungen mit basischen Fluormetallen, fast vollständig der Einwirkung dieses, für die anderen Verbindungen des Antimons so characteristischen Reagens zu widerstehen. Nach 24 Stunden zeigt ihre mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung noch keine Trübung. Erst nach dem zweiten Tage beginnt ein schwacher Niederschlag sich zu zeigen, dessen Menge nur sehr langsam zunimmt.

Es ist mir nicht gelungen, das Antimonfluorid krystallisirt zu erhalten. Seine Lösung wird bei dem Concentriren im luftleeren Raume syrupdick und dann gummiartig; bei dem Eindampfen durch Erhitzen zersetzt sie sich unter Ausscheidung eines weifsen unlöslichen Niederschlages, welcher ohne Zweifel ein Oxyfluorid ist.

Setzt man zu der sauren Lösung dieses Fluorids Ammoniak, Kali oder Natron, so kann man durch Verdampfen dieser Lösungen, aber erst wenn sie sehr concentrirt geworden sind, krystallisirte Doppelfluoride erhalten. Doch erhält man nur selten gut ausgebildete Krystalle.

Die Antimonfluorid-Doppelsalze sind sehr leicht löslich, fast alle selbst mehr oder weniger zerfliefslich, wenn die Luft nicht sehr trocken ist. Ihre Lösung wird weder durch Säuren, noch durch Schwefelwasserstoff, noch durch caustische oder kohlensaure Alkalien getrübt, wenigstens nicht im ersten Augenblick. Hat man kohlensaure Alkalien zugesetzt, so bildet sich der Niederschlag nach einiger Zeit, und schneller wenn man zum Kochen erhitzt.

Im krystallisirten Zustande lassen sie sich ohne Zersetzung aufbewahren; aber ihre Lösung stöfst den Geruch nach Fluorwasserstoffsäure aus. Durch wiederholtes Auflösen und Eindampfen werden mehrere derselben zu Antimonoxyfluorid-Verbindungen umgewandelt.

Ich habe nur die Antimonfluorid-Doppelsalze untersucht, welche Alkalimetalle enthalten. Ich habe wohl auch versucht, die des Zinks und des Kupfers darzustellen, aber diese sind in solchem Grade löslich, dafs ich durch die Concentration ihrer Lösung nur einen dicken Syrup erhalten konnte, welcher dann bei dem Erkalten zu einer zähen krystallinischen Masse wie fest gewordener Honig erstarrte.

Für die Analyse dieser Verbindungen habe ich das folgende Verfahren angewendet.

Das in ihnen enthaltene Wasser wird durch Glühen mit überschüssigem Bleioxyd bestimmt.

Zur Bestimmung des Antimons und des Alkalimetalls zersetzt man das Fluordoppelsalz durch Erhitzen desselben mit überschüssiger Schwefelsäure, bis sich keine Fluorwasserstoffsäure mehr entwickelt. Ich habe mich davon über-

zeugt, dafs sich hierbei kein Antimonfluorid verflüchtigt. Der Rückstand wird in Wasser zertheilt, welches eine milchige Auflösung bildet, die man mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man mufs sie mit diesem Reagens lange Zeit digeriren, dann den Ueberschufs desselben in gelinder Wärme entweichen lassen, bevor man filtrirt. Man bestimmt nun nach den bekannten Methoden das in dem ausgeschiedenen Schwefelmetall enthaltene Antimon, und das in der Lösung gebliebene schwefelsaure Alkali durch Abdampfen derselben zur Trockne und Glühen des Rückstandes.

Eine wenigstens annähernde Bestimmung des Fluorgehaltes ist für die meisten dieser Doppelsalze nothwendig, damit man die Antimonfluorid-Verbindungen und die Antimonoxyfluorid-Verbindungen unterscheiden könne. Nach verschiedenen fruchtlosen Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, welches indessen, wie ich gestehen mufs, noch nicht vollkommen befriedigende Resultate giebt. Ich nehme auf 1 Grm. des zu analysirenden Fluordoppelsalzes 2 Grm. kohlensauren Kalk, welchen ich durch Glühen zu Aetzkalk umwandele und den ich dann durch einen Strom von Schwefelwasserstoff in Wasser zur Lösung bringe. Die filtrirte Lösung dieses Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums wird zu der Lösung des Fluordoppelsalzes gegossen, und dann die Lösung von 1 Grm. reinem kohlensaurem Kali zugesetzt. Der in dieser Weise hervorgebrachte Niederschlag von Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk vereinigt sich leicht, namentlich wenn man ihn einige Stunden lang, zur Vermeidung der Oxydation der gelöst bleibenden Verbindung von Antimonsulfid mit Schwefelalkalimetall in einem geschlossenen Kolben, in der Wärme digeriren läfst. Man kann ihn dann auf einem Filter sammeln und vollständig auswaschen. Man behandelt hierauf diesen Niederschlag so, wie es H. Rose in seinem Handbuch der

analytischen Chemie angiebt, um das Gewicht des Fluorcalciums zu ermitteln. Das Filtrat kann mittelst einer Säure gefällt werden und so zu einer abermaligen Bestimmung des Antimons dienen.

Antimonfluorid - Fluorkalium. — Die Verbindung $SbFl_5$, KFl erhält man durch Auflösen des gummiartigen antimonsauren Kali's in Fluorwasserstoffsäure und Concentriren der Lösung. Es bildet sehr dünne rhombische Blätter, deren Form zu bestimmen mir unmöglich war. Es ist sehr leicht löslich, aber nicht zerfliefslich. Es verliert bei dem Glühen mit Bleioxyd nur eine Spur hygroscopischen Wassers und ergab die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
Sb	122	44,36	44,32
K	39	14,18	14,43
6 Fl	114	41,46	40,83
	275	100,00.	

Setzt man zu der Lösung dieses Salzes einen Ueberschufs von Fluorkalium und läfst krystallisiren, so erhält man die Verbindung $SbFl_5$, 2 KFl + 2 H_2O. Dieses Doppelsalz bildet schöne glänzende Krystalle, welche sich gut erhalten, wenigstens wenn die Luft nicht sehr feucht ist. Dieselben leiten sich von einem schiefen rhombischen Prisma MM ab, dessen Kanten vorn und hinten durch die Flächen A stark abgestumpft sind und welches an den Enden durch die Zuschärfung *ee* begrenzt ist. Selten begegnet man kleinen Flächen m, μ, a^2 und α^2 (Fig. 1 auf Tafel I). Manchmal sind sie auch zwillingsartig verwachsen, wo die Zusammenwachsungsebene parallel der Fläche A ist (Fig. 2). Oft auch sind sie es in der Art, dafs die Zusammenwachsungsebene parallel einer Fläche *e* ist (Fig. 3). Im Folgenden gebe ich die gemessenen und die berechneten Winkel *).

*) Für die Angabe der Neigung zweier Flächen bedeutet, wenn

		berechnet		beobachtet
{M—M	=	58° 0′	*	58° 0′
{M : A	=	119 0		119 0
$e \wedge e$	=	83 16	*	83 16
{A : m	=	113 21		113 0
{A : e	=	91 0	*	91 0
{A : μ	=	68 21		68
{A : a^2	=	141 52		141 40
{A : a^2	=	39 18		39
m—m	=	93 20		92 50
μ—μ	=	91 59		
{M : m	=	142 25		142 30
{M : μ	=	141 52		
M : e	=	131 28		131 40
M : e'	=	130 11		130 0
a^2 : e	=	115 4		115 50
{M : a^2	=	112 55		112 30
{a^2 : m	=	133 44		133 30
Ebener Winkel d. Basis . .			*	57 59
Neigung (P : A)				90 44

Das Salz schmilzt gegen 90° in seinem Krystallisationswasser und dann verliert es seinen Wassergehalt unter gleichzeitiger Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure. Das Product löst sich nicht mehr vollständig in Wasser, sondern es bleibt ein gummiartiger, dem antimonsauren Kali ähnlicher aber noch fluorhaltiger Rückstand.

---

auf die Richtung ankommt für welche die Angabe gilt, m—m die Neigung zweier vorderen Flächen, in der Richtung der von links nach rechts gehenden Axe; $m \smile m$ die Neigung zweier seitlichen Flächen, in der Richtung der von vorn nach hinten gehenden Axe; $m \wedge m$ die Neigung zweier oberen Flächen, über das Endeck oder die basische Endfläche weg. Die Messungen für die in Einer Zone liegenden Flächen sind durch eine Klammer zusammengefaſst. Aus den mit * bezeichneten Winkeln sind die anderen berechnet. *a* bedeutet die von vorn nach hinten, *b* die von links nach rechts gerichtete Axe. *D. R.*

Die Analyse der krystallisirten Verbindung führte zu der oben angegebenen Formel :

	berechnet		gefunden		
Sb	122	33,06	32,95	33,04	33,42
2 K	78	21,14	21,07	20,71	
7 Fl	133	36,04	34,00		
2 H_2O	36	9,76	10,30	10,00	
	369	100,00.			

Antimonoxyfluorid-Fluornatrium. — Eine solche Verbindung wurde erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Natron zu einer, überschüssige Fluorwasserstoffsäure enthaltenden Lösung von Antimonfluorid. Nach dem Concentriren der Flüssigkeit scheidet sie sich in ziemlich kleinen Krystallen aus. Es sind diefs hexagonale Prismen, welche bald durch ein sehr spitzes Rhomboëder, bald durch eine sechsflächige Pyramide begrenzt sind. Aber diese Verbindung ist allzu zerfliefslich, als dafs ich die Winkel hätte bestimmen können. Sie ist äufserst löslich in Wasser, und krystallisirt aus dieser Lösung wieder unverändert. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel :

$$SbOFl_3, NaFl + H_2O.$$

	berechnet		gefunden
Sb	122	47,84	47,29
Na	23	9,02	9,07
O	16	6,28	
4 Fl	76	29,80	30,42
H_2O	18	7,06	7,00
	255	100,00.	

Antimonfluorid-Fluornatrium. — Die Verbindung $SbFl_5$, NaFl erhält man durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in Fluorwasserstoffsäure. Sie scheidet sich bei dem Verdunsten ihrer Lösung in anscheinend würfelförmigen Krystallen aus, welche aber das Licht doppelt brechen. Die

Winkel sind kaum von 90° verschieden, konnten aber nicht genau gemessen werden, da alle Flächen vielfache Bilder gaben. Die Krystalle sind übrigens ziemlich zerfliefslich. — Bei dem Schmelzen mit Bleioxyd verlor diese Verbindung 1,5 bis 2,5 pC. an Gewicht. Da dieser Gewichtsverlust noch nicht dem von 1 Aeq. Wasser geforderten entspricht, beruht er wahrscheinlich auf hygroscopischem Wasser. Unter dieser Voraussetzung führt die Analyse dieser Verbindung zu der oben angegebenen Formel.

	berechnet		gefunden	
Sb	122	47,10	46,81	47,85
Na	23	8,88	9,36	
6 Fl	114	44,02	41,26	
	259	100,00.		

Wenn die Krystalle dieses Salzes gut trocken sind, lassen sie sich ohne Veränderung aufbewahren. Aber wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt bleiben, so zerfliefsen sie, entwickeln sie Fluorwasserstoffsäure und geben sie nach dem Concentriren der Flüssigkeit wieder die im Vorhergehenden besprochene Antimonoxyfluorid-Verbindung.

Antimonfluorid-Fluorammonium. — Die Verbindung $SbFl_5$, NH_4Fl bildet kleine nadelförmige Krystalle, welche etwas zerfliefslich sind. Ich habe indessen doch ihre Form erkennen können, welche die eines hexagonalen Prisma's ist, das durch ein Rhomboëder von ungefähr 96° begrenzt wird. — Für die Analyse dieses Salzes habe ich das Antimon als antimonige Säure bestimmt, indem ich das Salz mittelst Schwefelsäure zersetzte und das Product glühte. Das Fluor wurde nach dem oben angegebenen Verfahren bestimmt. Endlich habe ich noch den Gewichtsverlust bestimmt, welchen das Salz bei dem Glühen mit Aetzkalk erleidet. Da dieser Verlust (11 pC.) ziemlich genau dem durch die Formel angegebenen Gehalt an Ammoniak entspricht, so kann man an-

nehmen, dafs dieses Salz kein Wasser enthält und dafs seine Zusammensetzung durch die oben angegebene Formel ausgedrückt wird.

	berechnet		gefunden
$\ddot{S}b$	122	48,03	48,80
NH_4	18	7,09	7,61
6 Fl	114	44,88	43,62
	254	100,00.	

Setzt man zu der Lösung dieses Salzes einen Ueberschufs von Fluorammonium, so erhält man durch Verdunsten Krystalle einer Verbindung, welche auf 1 $SbFl_5$ 2 NH_4Fl enthält. Diese Verbindung krystallisirt in rectangulären Blättern, welche sich von einem geraden rhombischen Prisma ableiten, das an den seitlichen Kanten durch die Flächen E stark abgestumpft ist (Fig. 4 auf Tafel I). Die meisten Krystalle zeigen aufser diesen breiten Flächen nur das Prisma MM und die Basis P. Doch beobachtet man auch manchmal kleine Flächen *m*, und sehr schmale, der Bestimmung sich entziehende Flächen zwischen P und E. Die Krystalle sind etwas zerfliefslich, wie die des vorhergehenden Salzes:

		berechnet		beobachtet
{M—M	=	91° 0′	*	91° 0′
{E : M	=	134 30		134 25
{M : *m*	=	148 25	*	148 25
{M : P	=	90 0		90 0
{*m*—*m*	=	106 41		107 10
{E : *m*	=	126 40		126 30
m⌣*m*	=	105 10		105 20
P : E	=	90 0		90 0

Das Wasser und das Ammoniak wurden durch Glühen mit Aetzkalk oder mit Magnesia bestimmt. Der Gewichtsverlust betrug 19,97 und 20,00 pC. Das Ammoniak wurde auch direct durch Destillation mit Aetzkali bestimmt; auf diese Art wurden 11,70 pC. Ammonium oder 16,90 pC. Ammoniak

erhalten. Somit beträgt der Wassergehalt 3,07 bis 3,10 pC. Das Antimon wurde sowohl durch Erhitzen der Verbindung mit Schwefelsäure, als auch durch Fällung des Schwefelantimons nach der Abscheidung des Fluors mittelst Schwefelcalcium bestimmt. Die erhaltenen Resultate führen zu der Formel :

$$2(SbFl_5, 2NH_4Fl) + H_2O.$$

	berechnet		gefunden	
2 Sb	244	40,67	40,60	40,83
4 NH_4	72	12,00	11,70	
14 Fl	266	44,33	43,13	
H_2O	18	3,00	3,07	3,10
	600	100,00.		

Arsenfluorid - Doppelsalze.

Es ist, meines Wissens wenigstens, noch nicht angegeben worden, dafs diese Verbindungen existiren. Die Untersuchung derselben, welche ich ausgeführt habe, ist noch unvollständiger, als die der Antimonfluorid-Doppelsalze, denn ich habe nur einige Kalium-Verbindungen zu beschreiben. Sie sind noch löslicher, als die Antimonfluorid-Verbindungen, und noch schwieriger krystallisirt zu erhalten. Die Ammonium-Verbindungen existiren wahrscheinlich auch, sind aber so löslich, dafs ihre Lösung bei dem Verdunsten zu einer gummiartigen Masse wird. Da mich diese ersten Versuche nicht ermuntert haben, die Untersuchung dieser Verbindungen weiter fortzusetzen, so werde ich mich auf die Beschreibung der Kalium-Doppelsalze beschränken, welche ich erhalten konnte; sie sind übrigens hinreichend dafür, die Existenz und die Constitution dieser neuen Art von Fluordoppelsalzen darzuthun.

Die Arsenfluorid - Doppelsalze widerstehen nicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, so wie diefs die Anti-

monfluorid-Doppelsalze thun. Aber die Ausfällung des Arsens geht nur sehr langsam vor sich. Selbst nach zwei Tagen ist sie noch lange nicht vollständig; ich habe nicht gesucht mich darüber zu vergewissern, ob sie es nach längerer Zeit wäre.

Die Analyse dieser Verbindungen läfst sich ganz in derselben Weise ausführen, wie die der Antimonfluorid-Doppelsalze. Wenn man sie mittelst Schwefelsäure zersetzt und dann durch Abdampfen zur Trockne die überschüssige Säure verjagt, aber ohne bis zum Rothglühen zu erhitzen, so hat man einen Verlust an Arsen nicht zu befürchten.

Diese Verbindungen lassen sich im trockenen Zustande sehr gut aufbewahren, aber ihre Lösung läfst leicht Fluorwasserstoffsäure sich entwickeln; sie giebt dann, nach dem Concentriren, Arsenoxyfluorid-Verbindungen.

Arsenfluorid-Fluorkalium und Arsenoxyfluorid-Fluorkalium. — Eine Verbindung, welche auf 1 $AsFl_5$ 1 KFl enthält, erhält man leicht durch Auflösen des arsensauren Kali's in einem Ueberschusse von Fluorwasserstoffsäure. Diese Verbindung krystallisirt, wenn die Lösung sehr concentrirt ist. Die Krystalle sind klein, aber ziemlich deutlich. Sie leiten sich von einem geraden rhombischen Prisma ab. Man findet daran die Octaëder m und $m^{1/2}$, die basische Endfläche P und die Flächen A und E des rectangulären Prisma's, ein Prisma N ($a : {}^1/_2 b$), die Flächen a und $a^{1/2}$ an den vorderen und den hinteren Ecken, und die Flächen e und $e^{1/3}$ an den seitlichen Ecken. Ich habe diese Verbindung in zwei ziemlich verschiedenen Formen erhalten : in kurzen Prismen oder Tafeln, abgeplattet durch Vorherrschen der basischen Endfläche P (Fig. 5 auf Tafel I), und in sehr dünnen rhombischen Tafeln, in Folge des Vorherrschens der Flächen A (Fig. 6). Die Flächen der Zone P, a, A sind stark gestreift

		berechnet		beobachtet
M — M	=	99° 57′		
N — N	=	61 32		61° 20′
A : N	=	120 46		120 35
P : $e^{1/3}$	=	140 0		140 20
P : *e*	=	111 40	*	111 40
P : E	=	90 0		90 0
P : $m^{1/2}$	=	117 4		117 10
P : *m*	=	104 20	*	104 20
P : $a^{1/2}$	=	123 48		123 ?
P : *a*	=	108 27		108 ?
P : A	=	90 0		90 ?
m : *a*	=	141 27		
m — *m*	=	102 54		103 30
m : *e*	=	132 6		132 0
m‿*m*	=	84 13		84 0
e : N	=	143 0		142 40
N : *m*	=	156 12		156 0
N : $a^{1/2}$	=	115 11		115 30

Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel :

$$2\,(AsFl_5,\ KFl) + H_2O.$$

	berechnet		gefunden	
2 As	150	31,64	31,91	32,32
2 K	78	16,46	17,66	17,48
12 Fl	228	48,10	49,37	
H_2O	18	3,80	4,13	4,80
	474	100,00.		

Erhitzt man diese Verbindung in einer Glasröhre, so schmilzt sie leicht und entwickelt sie Wasser und reichliche Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure.

Arsenoxyfluorid - Fluorkalium $AsOFl_3$, KFl + H_2O bildet sich, wenn man das arsensaure Kali in einer ungenügenden Menge Fluorwasserstoffsäure gelöst hat. Es kann auch aus einer Umwandlung der vorhergehenden Verbindung resultiren, wenn man diese mehrmals wiederholt in Wasser löst und

durch Verdampfen wieder zum Krystallisiren bringt. Diese Oxyfluorid-Verbindung krystallisirt in sehr spitzen rhombischen Blättern, deren Form sich nicht bestimmen liefs. Die Resultate der Analyse führen zu der eben angegebenen Formel :

	berechnet		gefunden
As	75	33,48	31,69
K	39	17,41	17,75
O	16	7,14	
4 Fl	76	33,93	32,11
H_2O	18	8,04	9,00
	224	100,00.	

Eine Verbindung von Arsenfluorid mit Fluorkalium, welche auf 1 $AsFl_5$ 2 KFl enthält, erhält man, wenn man der Lösung eines der vorhergehenden Salze einen Ueberschufs von Fluorkalium und Fluorwasserstoffsäure zusetzt. Durch Concentriren und Abkühlen erhält man diese Verbindung in ziemlich dicken, glänzenden und an der Luft sich gut erhaltenden Krystallen. Meistens zeigen dieselben nur ein gerades rhombisches Prisma mit den basischen Endflächen, PMM. Oft sind die seitlichen Kanten durch die Flächen E abgestumpft, und die vorderen und hinteren Kanten durch die Flächen eines zweiten Prisma's N ($a : 2b$) ersetzt. Man begegnet auch manchmal den Flächen *m*, *e* und e^2, aber dieselben sind nur sehr klein (Fig. 7 auf Tafel I).

		berechnet		beobachtet
M—M	=	97° 0′	*	97° 0′
N—N	=	132 16		132 4
M : N	=	162 22		162 25
M : E	=	131 30		131 25
P : *e*	=	147 10	*	147 10
P : e^2	=	127 46		127 40
P : E	=	90 0		90 0

		berechnet	beobachtet
{P : *m*	=	135° 45′	135° 35′
{P : M	=	90 0	90 0
m—*m*	=	124 56	
{*m*‿*m*	=	117 0	
{*m* : *e*	=	148 30	148 36
{M : e^2	=	121 35	121 50
{M : *m′*	=	85 7	85 18
{e^2 : *m*	=	143 32	143 28

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird ausgedrückt durch die Formel :

$$AsFl_5,\ 2\,KFl + H_2O.$$

	berechnet		gefunden
As	75	24,67	23,58
2 K	78	25,66	25,60
7 Fl	133	43,75	44,36
H_2O	18	5,92	7,40
	304	100,00.	

Eine Arsenoxyfluorid-Verbindung, welche auf 1 $AsOFl_3$ 2 KFl enthält, läfst sich erhalten sowohl durch Zusatz von neutralem Fluorkalium zu der Lösung der S. 250 beschriebenen Verbindung $AsOFl_3$, KFl, als auch durch wiederholtes Lösen und Eindampfen des vorhergehenden Salzes, wobei ein Theil der Fluorwasserstoffsäure aus diesem austritt. Sie bildet stark-glänzende Krystalle, welche von denen aller vorhergehenden Salze ganz verschieden sind; aber es war mir unmöglich, ihre Form zu bestimmen, sowohl weil sie fast immer in einander verwachsen und zu Warzen gruppirt sind, als auch, weil sie, wenn fast isolirt, eine grofse Zahl von Flächen haben, die niemals eine Anordnung in Zonen zeigen, woraus man schliefsen kann, dafs diese Krystalle vermuthlich die Resultate ziemlich complicirter Zwillingsverwachsungen sind.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird ausgedrückt durch die Formel :

$$As_2OFl_8, 4 KFl + 3 H_2O.$$

Vielleicht sollte man sie als ein Doppelsalz betrachten :

$$AsOFl_3, 2 KFl + AsFl_5, 2 KFl + 3 H_2O.$$

	berechnet		gefunden
2 As	150	24,83	25,27
4 K	156	25,83	26,00
O	16	2,65	
12 Fl	228	37,75	39,31
$3 H_2O$	54	8,94	9,6
	604	100,00.	

Ueber die Reduction der Oxalsäure;

von *Adolph Claus.*

Dafs die Oxalsäure durch Wasserstoff in statu nascendi eine Reduction erleidet, ist zuerst von Schulze *) beobachtet und später von Church **) bestätigt worden; und zwar kann es nach den übereinstimmenden Angaben beider Chemiker nicht bezweifelt werden, dafs Glycolsäure eins der auftretenden Reductionsproducte ist. Church aber beschreibt a. a. O. noch eine andere, bei dieser Reaction entstehende Säure, die nach seiner Vermuthung ein Isomeres der Essigsäure sein soll. Ich habe schon früher ***) an dieser Mittheilung Church's meine Zweifel ausgesprochen und kann

*) Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. f. 1862, 616.

**) Diese Annalen CXXX, 51.

***) Daselbst CXLI, 53.

dieselben nun nach einer genaueren Untersuchung des Gegenstandes, auch den neueren Bemerkungen Church's *) gegenüber, nur als vollkommen begründet bezeichnen.

Im Allgemeinen geht die Reduction der Oxalsäure durch Zink nicht leicht vor sich : es bedarf einer unverhältnifsmäfsig langen Einwirkung, um das zur genaueren Untersuchung nöthige Material an Reductionsproducten zu erhalten. Bei Anwendung eines halben Pfundes Oxalsäure, welches mit der gehörigen Menge Wasser und etwa 4 Pfund Zink in einer geräumigen, mit einem aufrechten Kühlrohr verbundenen Retorte unter täglichem Zugiefsen von Schwefelsäure 14 Tage lang erhitzt wurde, war die Ausbeute eine überraschend kleine. Es setzt sich das oxalsaure Zink, so wie es sich bildet, fest auf den Zinkgranalien an und erschwert die Einwirkung der Schwefelsäure ungemein, und selbst wenn es durch öfteres heftiges Schütteln gelingt, eine lebhafte Wasserstoffentwickelung zu bewirken, scheint die Reduction nur sehr langsam und schwach vor sich zu gehen.

Aus der erhaltenen, vom oxalsauren Zink siedendheifs filtrirten Lösung scheidet sich, nach dem Kochen mit überschüssiger Kalkmilch und nach dem Neutralisiren mit Kohlensäure, beim Krystallisiren zuerst Gyps aus, dann folgt glycolsaurer Kalk, an seiner characteristischen Form leicht erkennbar, und zuletzt bleibt eine Mutterlauge, die beim Eindunsten im Exsiccator ein Kalksalz in Form kleiner Krystallnädelchen liefert. Dieses habe ich, wenn seine Menge auch kaum mehr als 5 bis 6 Grm. betrug, mit voller Sicherheit als *essigsauren* Kalk nachweisen können : die *Krystallform*, der

---

*) In The Laboratory. Leider gestattet das Princip der Redaction dieser Annalen : Polemisches gegen in anderen Zeitschriften veröffentlichte Bemerkungen nicht aufzunehmen, es mir nicht, diese von Church hier gehörig zu beleuchten.

Wassergehalt, das *leichte Verwittern*, der *Geruch beim Zersetzen mit Schwefelsäure,* der *Geruch des gebildeten Aethyläthers,* endlich *die rothe Färbung beim Versetzen mit Eisenchlorid* lassen keinen Zweifel. Dafs Church bei seinen Versuchen keine Essigsäure finden konnte, ist leicht begreiflich, da er mit überschüssiger Schwefelsäure kochte, ohne die entweichenden Dämpfe zu condensiren. Was er für eine in sternförmigen Gruppen krystallisirende Säure unter Händen gehabt haben mag, ist mir ein Räthsel; wenn dieselbe aber, wie er angiebt, sich mit den Wasserdämpfen mit einem eigenthümlichen Geruch verflüchtigen soll, dann mufs es noch viel räthselhafter erscheinen, wie er bei seinem Verfahren eine solche Substanz überhaupt in seiner Retorte zurückzuhalten vermochte, *da er den Inhalt derselben mehrere Stunden mit Schwefelsäure im Sieden erhielt!*

Es scheint mir das Ergebnifs dieser Untersuchung, nämlich der Nachweis, dafs als letztes Product bei der Reduction der Oxalsäure *Essigsäure* auftritt, auch theoretisch nicht ohne Interesse zu sein, insofern unsere Ansicht von den Reductionsvorgängen bei kohlenstoffhaltigen Verbindungen einerseits und von der Constituton der Oxalsäure andererseits ihre Bestätigung findet. Fafst man die letztere auf nach der Formel :

$$\begin{matrix} C^{O}_{OH} \\ | \\ C^{O}_{OH} \end{matrix} ,$$

so sieht man leicht : die Reduction geht vor sich, indem an dem einen Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome substituirt wird nach dem Schema :

$$\begin{matrix} C^{O}_{OH} \\ | \\ C^{O}_{OH} \end{matrix} + 2\,H^2 = \begin{matrix} C^{H^2}_{OH} \\ | \\ C^{O}_{OH} \end{matrix} + OH^2;$$

bei der weiteren Reduction der Glycolsäure nun erstreckt sich diese auf die Bindung des *nämlichen* Kohlenstoffatoms, es entsteht Essigsäure nach der Gleichung :

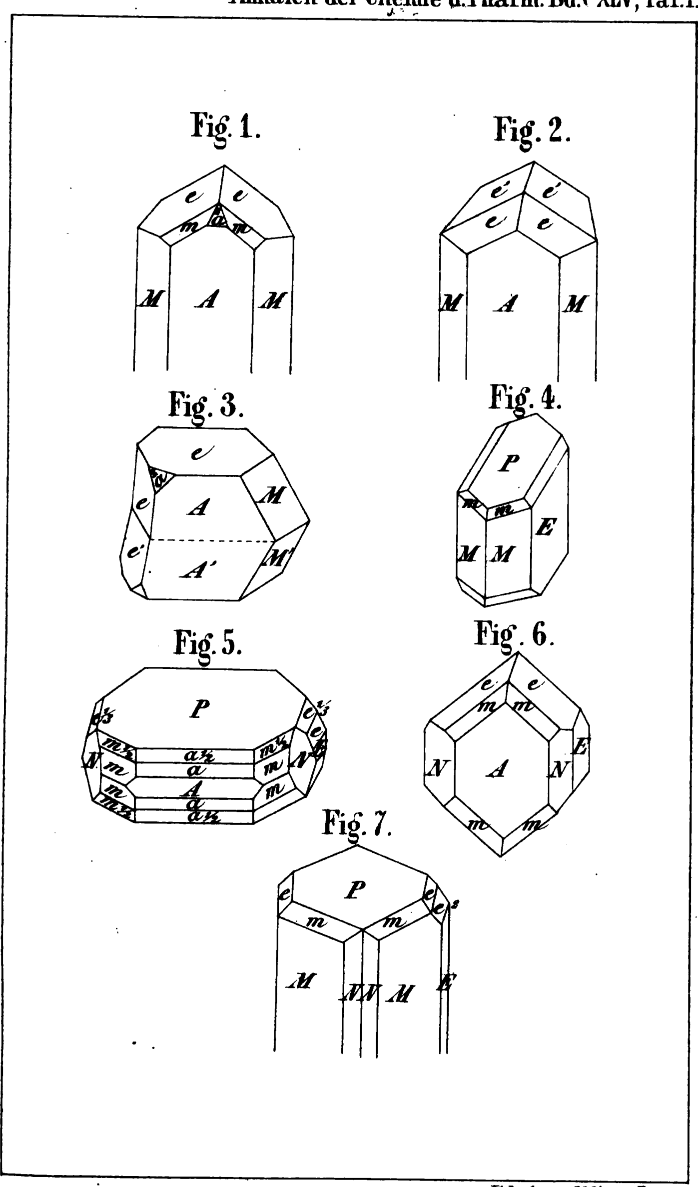
$$\begin{matrix} C^{H^2}_{OH} \\ | \quad O \\ C_{OH} \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \quad O \\ C_{OH} \end{matrix} + OH^2.$$

Hierzu mufs ich bemerken, dafs ich durch weitere Versuche festgestellt habe, dafs Glycolsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, wenn dieselbe lange genug fortgesetzt wird, *vollkommen* in Essigsäure übergeführt werden kann.

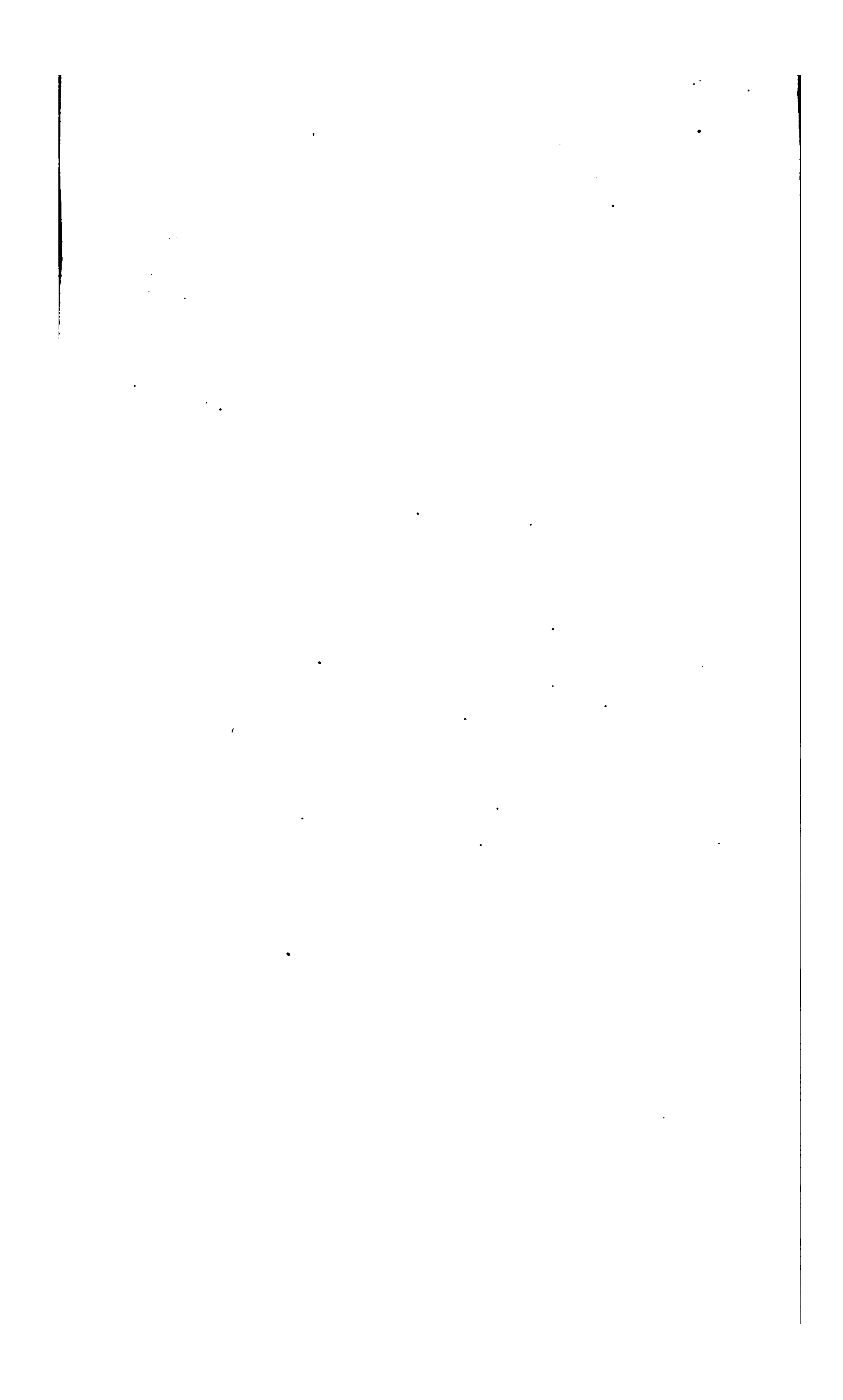
Dafs die Existenz eines Körpers von der Zusammensetzung $C^2H^4O^2$, der mit der Essigsäure nicht identisch ist, für möglich anzunehmen sei, wird gewifs am Wenigsten von *den* Chemikern in Abrede gestellt werden, welche aus der Atomitätslehre ihre Ansichten von der Constitution chemischer Verbindungen ableiten; dafs einem solchen Körper aber nicht die Eigenschaften einer Säure zukommen werden, sondern dafs seine Constitution nach der Formel $\begin{matrix} C^{H}_{O} \\ | \quad H^2 \\ C_{OH} \end{matrix}$ aufzufassen ist, dafs für ihn also am einen Kohlenstoffatom eine *aldehydartige*, am anderen eine *alkoholartige* Bindung anzunehmen ist, ergiebt sich nicht minder leicht. A priori wäre die Entstehung eines solchen Productes aus der Reduction der Glycolsäure denkbar gewesen; die im Vorstehenden beschriebene Untersuchung hat ein entgegengesetztes Resultat ergeben. Es bestätigt sich vielmehr dadurch eine Gesetzmäfsigkeit für die *Reductionsprocesse* organischer Verbindungen, wie sie auch für *Oxydationen* und *Substitutionen* gefolgert worden ist: *dafs derartige Einwirkungen sich immer auf die Bindung desjenigen Kohlenstoffatoms, welches zuerst angegriffen wurde, erstrecken, so lange dasselbe einer solchen Reaction fähig ist.*

Freiburg i. B., October 1867.

Ausgegeben den 13. Februar 1868.



Lith. Anst. v. M. Singer, Lpzg.



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLV. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kasan.

7) Ueber eine synthetische Bildungsart der Alkohole und die chemische Structur des Aethylens;

von *A. Butlerow und M. Ossokin.*

Substituirt man ein Wasserstoffatom des Aethylradicals im Aethylalkohol durch Methyl oder Aethyl, so müssen ein Propyl- und ein Butylalkohol gebildet werden :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H + CH_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H + C_2H_5 = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Die Natur dieses Propyl- und dieses Butylalkohols mufs verschieden sein, je nach der Structur des unangegriffen bleibenden Aethylrests C_2H_4, oder, was dasselbe ist, je nach dem, ob im Aethyl $C_2H_5 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.$ ein Wasserstoffatom der Gruppe CH_3 oder der Gruppe CH_2 der Substitution unterliegt. *Vorausgesetzt, dafs keine Aenderung in der Bindungsweise einzelner Atome eintritt,* würde der Rest C_2H_4 im ersteren Falle die Structur $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ besitzen und die gebildeten Alkohole normal sein :

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right. \left.\begin{matrix} \\ \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right. \left.\begin{matrix} \\ \\ \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Im zweiten Falle würde man $C_2H_4 = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$ haben und secundäre Alkohole erhalten :

$$\left.\begin{matrix} \left[CH\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.\right] \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} \left[CH\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right.\right] \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Secundärer Propylalkohol (Pseudopropylalkohol, Dimethylcarbinol) — Secundärer Butylalkohol (Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol).

Von diesen Gedanken geleitet liefsen wir Zinkmethyl und Zinkäthyl zuerst auf das Aethylglycolchlorhydrin und dann auf das Aethylglycoljodhydrin (monojodirten Aethylalkohol) $\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ H \end{matrix}\right\} O$ einwirken. Wir hofften dabei aus der Natur der gebildeten Alkohole einen Schlufs auf die chemische Structur des in den benannten Körpern eingeschlossenen Aethylens ziehen zu können.

Mit dem Chlorhydrin, welches wir aus Aethylen und Unterchlorigsäure darstellten, gelang uns die Synthese nicht; mit Jodhydrin verlief aber die Reaction in der erwarteten Richtung, und namentlich, wie wir es vorausgesehen haben, in zwei Phasen :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ H \end{matrix}\right\} O + R_2Zn = \left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (RZn)' \end{matrix}\right\} O + RH$$

und

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (RZn)' \end{matrix}\right\} O\right] + R_2Zn = 2 \left.\begin{matrix} C_2H_4R \\ (RZn)' \end{matrix}\right\} O + ZnJ_2.$$

Bei der Zersetzung der zuletzt gebildeten Verbindungen mit Wasser erhielten wir die neugebildeten Alkohole.

Ueber diese Reactionen, wie über die leichte Entstehungsweise des Glycoljodhydrins bei Einwirkung von Jodkalium auf Chlorhydrin haben wir schon früher in einer vorläufigen Notiz berichtet. Im Nachstehenden theilen wir die Details unserer Versuche mit.

Reines Zinkmethyl wirkt auf reines Glycoljodhydrin aufserordentlich heftig ein und beim tropfenweisen Zusetzen unter sorgfältiger Abkühlung von 3 Mol. des ersteren zu 2 Mol. des zweiten Körpers erhält man ein dickes bräunliches Magma. Beide durch die oben angeführten Gleichungen ausgedrückte Reactionsphasen scheinen hier nebeneinander zu verlaufen und die Einwirkung ist im Ganzen wenig rein. Zersetzt man das Magma mit Wasser und löst das gebildete Zinkoxydhydrat in einer Säure auf, so scheidet sich eine gewisse Quantität eines öligen Körpers ab, wahrscheinlich desselben, welcher allein bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Glycolchlorhydrin erhalten wird. Dieser Körper scheint bei der in Rede stehenden Reaction ein secundäres Product zu sein. Beim Abdestilliren der wässerigen Flüssigkeit und Sättigen des Destillats mit Potasche kann hier namentlich ein nicht unbeträchtliches Quantum einer alkoholischen Flüssigkeit gewonnen werden.

Um die Einwirkung zu mäfsigen und die erste Reactionsphase von der zweiten getrennt verlaufen zu lassen, haben wir vorgezogen, die Substanzen unter einer Schichte von käuflichem, bei 80 bis 90° siedendem Benzol allmälig zusammenkommen zu lassen. Der das Glycoljodhydrin und Benzol enthaltende Kolben stand in Eiswasser und war mit trockener Kohlensäure gefüllt; Zinkmethyl wurde tropfenweise so lange zugesetzt, als noch Einwirkung zu bemerken war. Es trat bei jedesmaligem Zusatze ein starkes Aufbrausen (Entwickelung von Sumpfgas) ein; die Mischung trübte sich und es wurde nach und nach eine weifse krystallinische Masse gebildet. Nach beendeter Einwirkung wurde das zinkmethylhaltige Benzol aus dem Wasserbade, zuletzt in einem Strome trockener Kohlensäure abdestillirt, der geschmolzene dickflüssige milchige Rückstand unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und hier durch öfteres Auspumpen von den letzten

Antheilen Benzols befreit und zum Erstarren gebracht. — Beim Abdestilliren des Benzols ist Vorsicht nöthig. Man darf namentlich die Temperatur sich nicht zu sehr dem Kochpunkte des Wassers nähern lassen, denn gegen 100° tritt eine explosionsartige Zersetzung der gebildeten Verbindung ein, — eine Zersetzung, welche dadurch bedingt zu sein scheint, dafs die in der Substanz enthaltene Gruppe (ZnMe) auf das Jod derselben einwirkt.

Die unter der Glocke der Luftpumpe erstarrte Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(CH_3Zn)'\end{matrix}\right\}O$ stellt eine gelblich-weifse krystallinische Masse dar, welche zerrieben ein weifses Pulver giebt. Mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung rasch unter starker Gasentbindung, indem Zinkoxydhydrat gebildet und Glycoljodhydrin regenerirt wird:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\CH_3Zn\end{matrix}\right\}O + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O + CH_4 + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Es gelang uns nicht, gleich die zweite Reactionsphase zwischen der erhaltenen Verbindung und dem Zinkmethyl hervorzurufen. Unter gewöhnlichem Luftdrucke, d. h. bei der Kochtemperatur von Zinkmethyl, findet keine Einwirkung statt; schmilzt man aber die beiden Substanzen in ein Glasrohr ein und erhitzt im Wasserbade, so findet nach kurzer Zeit eine heftige Zersetzung statt, bei der die Röhren jedesmal zerschmettert werden. — Folgender Weg führte uns endlich zum Ziele. Die gepulverte Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\CH_3Zn\end{matrix}\right\}O$ wurde mit etwas mehr als der Hälfte der früher angewandten Quantität von Zinkmethyl in einem sehr dickwandigen, mit trockener Kohlensäure gefüllten Kolben gemischt und der Kolben mit einem abwärts stehenden Kühler versehen. Das obere Ende des Kühlers verband man mit einer verticalstehenden langen Glasröhre, welche 3 bis 4 Fufs tief in Quecksilber tauchte. Der Kolben wurde im Wasserbade erhitzt.

Der Kochpunkt des Zinkmethyls wird auf diese Weise erhöht und die Reaction ist nach etwa 10- bis 12stündigem Erhitzen beendigt. Das erhaltene Gemisch der neu gebildeten Verbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3Zn\end{matrix}\right\}O$ mit überschüssigem Zinkmethyl mufs rasch in eine bedeutende Menge von kaltem Wasser gebracht werden; denn setzt man umgekehrt Wasser zu, so ist die Zerlegung so stark und von solcher Wärmeentbindung begleitet, dafs eine beträchtliche Menge des Productes geschwärzt wird. — Um den gröfsten Theil des gebildeten Zinkoxydhydrats aufzulösen, wurde zur Mischung Salzsäure zugesetzt und dann eine gewisse Menge der Flüssigkeit abdestillirt. Durch Filtriren des Destillats durch ein nasses Filtrum, Sättigen mit Potasche und abermaliges Abdestilliren wurde das alkoholische Product abgeschieden. Nachdem dasselbe zuerst mit geschmolzener Potasche und dann mit Natrium getrocknet war, siedete bei der Rectification der Hauptheil desselben gegen 80° und etwas darüber. Das Product besafs einen alkoholischen Geruch, war in Wasser leicht löslich und daraus durch Potasche abscheidbar. Mit Natrium entwickelte es Wasserstoff und gab ein Alkoholat, mit Jodwasserstoff behandelt lieferte es ein Jodür. Die Analysen der bei 81 bis 83° gesammelten Portion ergaben folgende Zahlen :

1) 0,1705 Grm. Substanz lieferten 0,3578 Kohlensäure und 0,2120 Wasser.

2) 0,1427 Grm. Substanz, welche noch einmal mit Natrium längere Zeit behandelt und dann rectificirt wurde, gaben 0,3033 Kohlensäure und 0,1860 Wasser.

In Procenten :

	Versuche		Theorie	
	1)	2)	für Aethylalkohol	f. Propylalkohol
C	57,24	57,95	52,18	60,00
H	13,78	14,44	13,04	13,33.

Diese Zahlen stimmen nicht mit den theoretischen überein, sie lassen aber keinen Zweifel über die Anwesenheit eines Propylalkohols, und da die Menge von Product, welche uns zu Gebote stand, sehr gering war, so mufsten wir auf die weitere Reinigung (Verwandeln in Jodür u. s. w.) verzichten. Wir haben jedoch einige Tropfen unseres Alkohols durch Jodwasserstoff in Jodür verwandelt, dessen Kochpunkt, so weit man urtheilen konnte, unter 90° lag. Dieser Umstand, so wie der Kochpunkt des alkoholischen Productes selbst, liefsen schon vermuthen, dafs der synthetisch gebildete Körper *secundärer* Propylalkohol (Pseudopropylalkohol) war. Diese Vermuthung wurde durch einen Oxydationsversuch zur Gewifsheit erhoben. Zur Oxydation hat eine Mischung aus 3 Th. zweifach-chromsaurem Kalium, 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 10 Th. Wasser gedient. Als das alkoholische Product zugesetzt wurde, färbte sich die Mischung sogleich dunkel und die Farbe verdunkelte sich noch mehr beim Erwärmen. Nach einmaligem Aufkochen in einem mit abwärts stehendem Kühler versehenen Kolben wurde etwas Flüssigkeit abdestillirt und das Destillat mit Potasche gesättigt. Hierdurch wurde eine ätherische Flüssigkeit erhalten, welche auf der Salzlösung schwamm, den Geruch von Aceton besafs, beim Abdestilliren aus dem Wasserbade bei 55 bis 60° überging und mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium unter Wärmeentwickelung zu einer Masse weifser glänzender schuppiger Krystalle erstarrte. Diese Acetonverbindung wurde wieder in den Kolben gebracht, welcher zur Oxydation gedient hatte, und weitere 3 Th. zweifach-chromsaures Kalium mit 1 Th. Schwefelsäure hinzugesetzt. Nachdem darauf der Kolben wieder mit dem abwärts stehenden Kühler verbunden war, liefs man das Ganze etwa 20 Minuten lang kochen und destillirte dann ab. Das wässerige Destillat roch deutlich nach

Essigsäure; mit Silberoxyd gesättigt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft lieferte dasselbe die lockere Masse characteristischer platter nadelförmiger Krystalle von essigsaurem Silber. Propionsaures Silber wurde nicht erhalten.

Ganz in derselben Weise wie mit Zinkmethyl wurde die erste Phase der Reaction mit Zinkäthyl ausgeführt. Da die zweite Reactionsphase schon unter dem Kochpunkte des Zinkäthyls vor sich geht, so wurde hier gleich nach der Beendigung der ersten Phase, nachdem keine Gasentwickelung mehr zu bemerken war, Zinkäthyl im Ueberschusse zugesetzt, dann das Benzol nebst dem Ueberschusse von Zinkäthyl zuerst aus dem Wasserbade und später aus dem Oelbade abdestillirt. Dabei ging die Reaction langsam vor sich. Der Rest wurde in kaltes Wasser gebracht. Bei der Ausführung dieser Arbeit ist es von Wichtigkeit käufliches Benzol mit höherem Siedepunkte (90 bis 110°) und einen Ueberschufs von Zinkäthyl anzuwenden. Bleibt in dem Kolben, wenn die Temperatur etwa 100° erreicht, fast keine Flüssigkeit mehr, so tritt auf einmal eine stürmische Zersetzung ein, bei welcher das Gemisch sich stark aufbläht, schwärzlich wird und dann mit Wasser fast gar keinen Alkohol liefert.

Das gebildete alkoholische, einen Fuselgeruch besitzende Product wurde auf dieselbe Weise, wie bei der Reaction mit Zinkmethyl, abgeschieden. Bei der Rectification fing es an bei etwa 80° zu kochen, der Kochpunkt stieg aber nach und nach bis auf einige Grade über 100°. Die zwischen 90 und 97° übergegangene Portion lieferte mit chromsaurem Blei verbrannt folgende Resultate :

0,1846 Grm. Substanz gaben 0,4126 Kohlensäure und 0,1292 Wasser.

In Procenten :

	Versuch	Theorie für Propyl-alkohol	Theorie für Butyl-alkohol
C	60,94	60,00	64,86
H	13,16	13,33	13,51.

Der Kohlenstoffgehalt der analysirten Substanz zeigte schon ziemlich deutlich, dafs hier ein Butylalkohol vorhanden war. Der Umstand, dafs dieser Gehalt noch viel zu gering ausfiel, so wie die niedrige Temperatur, bei welcher das alkoholische Product zu kochen anfing, liefsen sich leicht durch die Anwesenheit von Aethylalkohol erklären. In der That kann bei der Ausführung der Versuche die Oxydation von Zinkäthyl nicht gänzlich vermieden werden, und die gebildeten Oxydationsproducte liefern bekanntlich, wenn sie durch Wasser zersetzt werden, Aethylalkohol.

Um die Bildung eines Butylalkohols näher zu erkennen, haben wir die ganze Menge von alkoholischem Product durch Einwirkung von Jod und Phosphor in Jodüre verwandelt und diese der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei wurden zwei Hauptportionen von Jodür gesammelt : die erste bei 105 bis 112° und die zweite bei 112 bis 120°. Mit beiden Portionen wurden nun Jodbestimmungen und mit der zweiten höher siedenden Portion auch eine Verbrennungsanalyse ausgeführt :

1) 0,2637 Grm. Jodür (Kochpunkt 105 bis 112°) in einer zugeschmolzenen Röhre mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure erhitzt lieferten 0,3559 Jodsilber.

2) 0,1395 Grm. Jodür (Kochpunkt 112 bis 120°) auf dieselbe Weise behandelt lieferten 0,1831 Jodsilber.

3) 0,2194 Grm. Jodür (112 bis 120°) mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,2022 Kohlensäure *).

---

*) Die Wasserstoffbestimmung ging leider durch in das Chlorcalciumrohr übergegangenes Jod verloren.

In Procenten :

	Versuche			Theorie f. C_4H_9J
	1)	2)	3)	
C	—	—	25,11	26,08
H	—	—	—	4,89
J	72,92	70,89	—	69,02.

Diese Zahlen berechtigen, wie wir glauben, zu dem sicheren Schlusse, dafs die höher siedende Portion von Jodür aus einem fast reinen Jodbutyl bestand. Es blieb nun noch die Natur des in der Reaction von Glycoljodhydrin und Zinkäthyl sich bildenden Butylalkohols näher zu ermitteln. Zu diesem Zwecke verwandelten wir die beiden oben erwähnten Portionen Jodür wieder in Alkohol, indem wir dieselben mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser kochten. Bei dieser Operation, welche in einem mit abwärts stehenden Kühler versehenen Kolben vorgenommen wurde, entwickelte sich eine gewisse Menge eines mit heller rufsender Flamme verbrennenden Gases (wahrscheinlich eines Butylens). Nachdem die Jodüre gänzlich zersetzt waren, destillirten wir den gebildeten Alkohol ab und brachten denselben in eine Mischung von zweifach-chromsaurem Kalium, Schwefelsäure und Wasser. Nach kurzem Erhitzen wurde nun beim Abdestilliren etwas von einem Keton erhalten, welches mit der Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium zusammengebracht bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Dafs es wirklich ein Keton und nicht ein Aldehyd war, liefs sich schon aus seinem Verhalten zu Silberoxyd schliefsen. Frisches feuchtes Silberoxyd mit diesem Keton in eine Glasröhre eingeschmolzen wurde beim Erhitzen *nicht sogleich* reducirt, während der entsprechende Aldehyd (Isobutteraldehyd), wie einer von uns noch vor kurzer Zeit beobachtet hat, diese Reduction auf der Stelle hervorruft. —

Das wässerige, nach der Oxydation erhaltene Destillat roch nach Essigsäure. Es wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung mit salpetersaurem Silber das Silbersalz der gebildeten Säure in zwei Portionen, von welchen die zweite bedeutend gröfser war, niedergeschlagen. Dieses Salz krystallisirte aus der heifs gesättigten Lösung in der characteristischen Form von essigsaurem Silber.

0,0315 Grm. des ersten Salzniederschlags, welcher weniger rein erschien, hinterliefsen beim Glühen 0,0199 Grm. oder 63,17 pC. Silber.

0,1548 Grm. der zweiten Salzportion gaben 0,0996 Grm. oder 64,34 pC. Silber, während das essigsaure Salz 64,67 pC. Silber enthält.

Es war also nur Essigsäure und keine Buttersäure unter den Oxydationsproducten unseres Butylalkohols vorhanden. Demnach ist dieser Alkohol secundärer Butylalkohol (Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol) $\left.\begin{matrix}\left[CH\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right.\right]\\H\end{matrix}\right\}O$ und das bei der Oxydation gebildete Keton mufs Methyläthylketon $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CO\\CH_3\end{matrix}\right.$ sein. Da bei der Oxydation der Ketone das Carbonyl stets mit dem einfachsten Alkoholradical vereinigt bleibt, so kann auch Methyläthylketon dabei nur Essigsäure liefern.

Es ist kaum nöthig beizufügen, dafs die von uns entdeckte Methode synthetischer Bildung der Alkohole ohne Zweifel eine allgemeine Anwendung finden kann. Wird man verschiedene Jodhydrine und verschiedene zinkorganische Verbindungen auf einander wirken lassen, so werden jedenfalls verschiedene complicirtere Alkohole gebildet. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dafs diese Methode zur Synthese einiger mehratomiger Alkohole führen kann. Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Monojodhydrin von Pro-

pylglycol $\left.\begin{matrix}C_3H_5J\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ wird man z. B. vielleicht ein Butylglycol erhalten u. s. w.

Die beschriebenen Versuche führen zur Annahme, dafs entweder Aethylen die Structur $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$ besitzt, oder wenn seine Structur $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ ist, dieselbe während den oben beschriebenen Verwandlungen in $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$ übergeht. Nach verschiedenen Erwägungen scheint uns diese letztere Voraussetzung wahrscheinlicher als die erstere zu sein. Ist das Aethylen $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$, so müssen für Chloräthylen, Aethylenoxyd und für Aethylglycol, welche alle in so naher Beziehung mit einander und mit Aethylen stehen, die Structurformeln $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right.$, $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ und $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH(HO)_2\end{matrix}\right.$ angenommen werden. Andererseits ist es aber kaum zu bezweifeln, dafs dem Chloräthyliden, welches von dem die Gruppe CH_3 jedenfalls enthaltenden Aldehyde abstammt, die Structurformel $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right.$ zukommt. Schreibt man dem Chloräthylen dieselbe Structurformel zu, so mufs man entweder annehmen, dafs Körper, indem sie dieselbe chemische Structur besitzen, doch isomer sein können, oder dafs gewisse Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms ihrer Wirkungsweise nach verschieden sein können. Es fehlen aber bis jetzt authentische Thatsachen, die diese letztere Annahme bekräftigen könnten; dagegen sind Beobachtungen vorhanden, welche gegen dieselbe sprechen. Wollte man aber die erstere Annahme für zulässig halten, so würde das heifsen: sich von dem Principe der chemischen Structur, das schon zum Erklären und Voraussehen so vieler Erscheinungen

geführt hat, lossagen. — Dafs dem Aethylen, dem Chloräthylen und dem Aethylglycol die Structurformeln $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$, $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{cases}$ und $\begin{cases} CH_2(HO) \\ CH_2(HO) \end{cases}$ zukommen, wird auch durch die Verwandlung des Glycols in Oxalsäure $\begin{cases} CO(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$ bewiesen. In der That werden, wie bekannt, bei der Oxydation der Alkohole die Gruppen $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ der Säuren nicht anders als aus den Gruppen $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$, welche in den Alkoholen enthalten sind, gebildet.

Die Annahme, dafs die Aethylengruppirung $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ eine Umsetzung zu der Aethylidengruppirung $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$ erleide, kann kaum befremdend erscheinen. Die Versuche von Carius haben bekanntlich die leichte Umwandlung dieser Gruppirungen in einander schon dargethan. Andererseits sind Reactionen bekannt, für deren Erklärung ähnliche Annahmen nicht umgangen werden können. Hierzu gehören z. B. die Bildung von propionsaurem Natrium aus Natriumäthyl und Kohlensäure, die Bildung von salicylsaurem Natrium aus Phenol, Natrium und Kohlensäure, die von Brombenzoësäure bei der Einwirkung von Brom auf benzoësaures Silber, die Entstehung von Zimmtsäure aus Chloraceton und benzoësaurem Salz u. s. w.

Bleibt man bei der den Vorzug verdienenden Annahme, dafs die Structur des Aethylens der Formel $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ entspricht und diese Gruppirung in den Aethylenderivaten enthalten sei, dem Chloräthyliden aber die Structur $\begin{cases} CH_3 \\ CHCl_2 \end{cases}$ zukomme, so

bleibt es zu ermitteln, während welcher der oben besprochenen Verwandlungen die Umsetzung der Gruppirung $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ in die Gruppirung $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$ erfolgt. Diese Umsetzung könnte entweder bei der Vereinigung von Aethylen mit Unterchlorigsäure, oder bei der Verwandlung von Chlorhydrin in Jodhydrin, oder bei der Bildung des Körpers $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(RZn)\end{matrix}\right\} O$, oder endlich beim Austausche von Jod gegen die Alkoholradicale stattfinden. In dem zuerst erwähnten Falle würde das nach der Methode von Carius dargestellte Chlorhydrin schon bereits die Gruppirung $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$ enthalten und müfste mit Chlorphosphor behandelt nicht Chloräthylen, sondern Chloräthyliden liefern. Gegen diese Voraussetzung schien wohl schon die angebliche Identität des aus Aethylen und Unterchlorigsäure entstehenden Chlorhydrins mit dem Chlorhydrin, das aus Aethylglycol erhalten wird, zu sprechen; da aber die Wirkungsart von Chlorphosphor auf dieses Chlorhydrin, unseres Wissens, noch unbekannt war, so haben wir für nothwendig gehalten, einen Versuch anzustellen. Fünffach-Chlorphosphor wurde in kleineren Portionen unter Abkühlung in Chlorhydrin so lange eingetragen, als noch eine Einwirkung zu bemerken war. Das Product, durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von Phosphoroxychlorür befreit, war ein schweres farbloses Oel und besafs die Eigenschaft des Chloräthylens. Es siedete gegen 80° und reagirte leicht auf weingeistige Kalilösung, wobei ein Gas (Chlorvinyl) entwickelt wurde, welches beim Anzünden mit heller grüngesäumter Flamme unter Verbreitung von Salzsäuredämpfen verbrannte.

Um uns zu überzeugen, dafs das Jodhydrin entsprechend dem Chlorhydrin construirt ist, haben wir beide Körper der Einwirkung von Aetzkali zu unterwerfen versucht. Beide

lieferten dabei Aethylenoxyd, characterisirt durch den Siedepunkt 13,5°, durch den Geruch und die leichte Vereinigung mit Ammoniak unter Bildung alkalischer Producte. Andererseits haben wir zu demselben Zweck versucht, das Chlorhydrin der Einwirkung von Jodphosphor und das Jodhydrin der von Chlorphosphor zu unterwerfen. In beiden Fällen wurde, so weit man bei der geringen Menge von Substanz urtheilen konnte, ein und derselbe Körper erhalten *), der jedenfalls nichts anderes als Chlorjodäthylen C_2H_4ClJ sein konnte. Derselbe stellte ein schweres Oel dar, welches bei 138 bis 140° siedete **) und von weingeistiger Aetzkalilösung leicht angegriffen wurde. Bei dieser letzteren Reaction entwickelte sich ein mit grüngesäumter Flamme unter Verbreitung von Salzsäuredämpfen brennbares Gas (Chlorvinyl), während die rückständige Salzmasse viel Jod enthielt.

Schliefslich haben wir uns überzeugt, dafs das Jodhydrin, nachdem dasselbe durch Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen in das Derivat $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(RZn)\end{matrix}\right\}O$ übergeführt und daraus wieder vermittelst Wasser regenerirt worden war, noch dieselbe Structur wie vorher besafs. Dieses aus dem zinkhaltigen Derivate abgeschiedene Jodhydrin lieferte nämlich, mit Aetzkali behandelt, wie früher Aethylenoxyd. Demnach kann die in Rede stehende Umsetzung der Aethylengruppirung nur während des Austausches von Jod des Jodhydrins gegen das Alkoholradical stattfinden.

---

*) Dieses weist auch natürlich darauf hin, dafs die zwei Affinitätseinheiten, mit welchen das Aethylen wirksam ist, unter einander identisch sind.

**) Sonderbarer Weise stimmt dieser Siedepunkt nicht mit dem (152°), welchen Simpson für sein durch Einwirkung von Chlorjod auf Aethylen erhaltenes Chlorjodäthylen angiebt. Das Verhalten unserer Verbindung zur weingeistigen Kalilösung ist jedoch dasselbe, wie es Simpson gefunden hat.

Was die Ursache der Umsetzung anbetrifft, so wollen wir nur die Bemerkung machen, dafs dieselbe z. B. in der Existenzunfähigkeit vom normalen Propylalkohol liegen könnte — ein Umstand, der überall, wo dieser Alkohol gebildet werden müfste, durch Umsetzung die Entstehung des secundären Propylalkohols hervorrufen würde.

Kasan, Juli 1867.

---

8) Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n};

von *A. Butlerow.*

Propylen, mag es einer oder der anderen Abkunft sein, wird stets als ein und derselbe Körper betrachtet. Die Identität von Propylenen verschiedener Abstammung kann aber keinenfalls als bewiesen betrachtet werden, und seit der Zeit, als es mir glückte, die Isomerie von Butylenen zu zeigen, ist es mehr als früher nothwendig geworden, die Identität oder die Isomerie der Propylene verschiedener Abkunft experimentell festzustellen. In dieser Richtung habe ich mit dem Propylen, welches aus dem Jodallyl gewonnen wird, und mit dem aus Amylalkohol bereiteten Propylen einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse ich im Nachfolgenden mittheile. Zugleich bin ich dahin geführt worden, die Natur des aus dem Amylalkohol zugleich mit dem Propylen entstehenden Butylens festzustellen.

Für die Formel von Propylen C_3H_6 sind vier Fälle chemischer Structur denkbar :

$$\overset{1.}{\begin{cases} CH_2' \\ CH_2 \\ CH_2' \end{cases}} \qquad \overset{2.}{\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH'' \end{cases}} \qquad \overset{3.}{\begin{cases} CH_3 \\ CH' \\ CH_2 \end{cases}} \qquad \overset{4.}{\begin{cases} CH_3 \\ C'' \\ CH_3 \end{cases}}$$

Bei der Addition von Wasser, d. h. von einem Wasserstoffatom und Wasserrest zu diesen Propylenen, können offenbar verschiedene Fälle eintreten. Die Propylene 1 und 2 müfsten dabei immer den normalen Propylalkohol $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2(HO) \end{cases}$ und das Propylen 4 immer den secundären Propylalkohol liefern, während das Propylen 3 fähig sein sollte, je nach der Additionsweise, bald den normalen, bald den secundären Propylalkohol zu geben :

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH + H \\ CH_2 + HO \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2(HO) \end{cases} ; \quad \begin{cases} CH_3 \\ CH + HO \\ CH_2 + H \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CH(HO) \\ CH_3 \end{cases}$$

Das aus dem Glycerin gewonnene Propylen giebt bekanntlich, nach Versuchen von Berthelot, durch indirecte Addition von Wasser (Ueberführung in Propylschwefelsäure u. s. w.) den secundären Propylalkohol; demgemäfs sind für dasselbe die zwei ersten Structurformeln von vornherein ausgeschlossen, und ich glaube, dafs einige Gründe vorhanden sind, von den zwei anderen Structurformeln die Formel 3 dem Propylen aus Jodallyl wie dem Propylen aus Amylalkohol zuzuschreiben und somit die beiden Propylene als identisch anzusehen. Acrylsäure besitzt nach den Versuchen von Frankland die Structur $\begin{cases} CH_2 \\ CH \\ CO(HO) \end{cases}$ und dieser Formel entsprechend mufs man für den Allylalkohol, welcher durch Oxydation diese Säure giebt und demgemäfs sich als primärer Alkohol herausstellt, die Structurformel $\begin{cases} CH_2 \\ CH \\ CH_2(HO) \end{cases}$ annehmen. Dann kommt dem Jodallyl die Structur $\begin{cases} CH_2 \\ CH \\ CH_2J \end{cases}$ zu; aus diesem letzteren entsteht aber bei Einwirkung von Quecksilber und Salzsäure das Propylen in der Weise, dafs zuerst die Quecksilberverbindung $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ J \end{matrix}\right\} Hg$ gebildet und diese später

von der Säure zersetzt wird (Linnemann). Bei diesen Reactionen wird zuerst das Aequivalent Jod gegen ein Aequivalent (halbes Atom) Quecksilber und dann das Quecksilberäquivalent gegen Wasserstoff ausgetauscht. Zur Annahme einer Umsetzung sind hier keine Gründe vorhanden, und die Bildung von Propylen aus Jodallyl stellt sich also, wenn man das Endresultat betrachtet, wie folgt heraus *) :

$$\begin{cases} CH_2 \\ CH \\ CH_2J \end{cases} - J + H = \begin{cases} CH_2 \\ CH \\ CH_3 \end{cases} \text{ oder was dasselbe ist } \begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}.$$

Was das Propylen aus dem Amylalkohol anbetrifft, so liefert bekanntlich das aus demselben erhaltene Propylglycol bei der Oxydation Milchsäure (Wurtz). Die dabei stattfindende Entstehung der Gruppe $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ setzt das Vorhandensein der Gruppe $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$ im Propylglycol und das der Gruppe CH_2 im Propylen voraus; in dem letzteren Kohlenwasserstoff mufs eben dieser Gruppe CH_2 eine der freien Affinitätseinheiten zukommen. Solcher Bedingung können nur zwei Propylene

---

*) Die Bildung von Jodpseudopropyl aus Jodallyl bei der Einwirkung von Jodwasserstoff giebt keinen Aufschlufs über die Structur des Jodallyls. Diese Bildung könnte eben so gut bei der Annahme der Formel $\begin{cases} CH_2 \\ CH \\ CH_2J \end{cases}$, als der Formel $\begin{cases} CH_3 \\ C \\ CH_2J \end{cases}$ (d. h. bei- der Formeln, bei welchen das Jodallyl, seinem Verhalten gemäfs, als Jodür eines primären Alkohols sich herausstellt) erklärt werden. In beiden Fällen erscheint die Umwandlung von Jodallyl zu Jodpseudopropyl nicht als eine einfache Addition von Wasserstoff, welche das primäre Jodpropyl geben würde, sondern als eine Addition von HJ und gleichzeitiger Austausch von J gegen H :

$$\begin{cases} CH_2 \\ CH \\ CH_2J \end{cases} + HJ = \begin{cases} CH_3 \\ CHJ \\ CH_2J \end{cases} \text{ oder } \begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_2J \end{matrix} + HJ = \begin{cases} CH_3 \\ CHJ \\ CH_2J \end{cases}$$

$$\text{und } \begin{cases} CH_3 \\ CHJ \\ CH_2J \end{cases} - J + H'' = \begin{cases} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{cases}.$$

entsprechen, nämlich die, deren Structur durch die Formeln $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\\CH_2\end{matrix}\right.$ ausgedrückt ist. Aus dem Propylen $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ würde das Glycol $\left\{\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH_2\\CH_2(HO)\end{matrix}\right.$ und aus diesem die Milchsäure $\left\{\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH_2\\CO(HO)\end{matrix}\right.$ d. h. die Paramilchsäure (Aethylenmilchsäure) entstehen, während Wurtz gewöhnliche Milchsäure $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH(HO)\\CO(HO)\end{matrix}\right.$ erhalten hat. Der Bildung dieser letzteren entspricht nun die Structur des Glycols $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH(HO)\\CH_2(HO)\end{matrix}\right.$ und die des Propylens $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\\CH_2\end{matrix}\right.$ d. h. dieselbe, welche oben für das aus dem Glycerin entstehende Propylen angenommen ist.

Da bei der Verwandlung von Butylen $C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.$ in Butylalkohole die Additionsweise des Wasserstoffatoms und des Wasserrestes nach meinen Versuchen verschieden ist, je nach der Art, in welcher man dieselbe ausführt, und da namentlich bei der Einwirkung von unterchloriger Säure der Wasserrest sich zu dem mehr hydrogenisirten Kohlenstoff hinzuaddirt, so stand zu erwarten, dafs das Propylen $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\\CH_2\end{matrix}\right.$ sich analog verhalten und mit unterchloriger Säure das Chlorhydrin $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHCl\\CH_2(HO)\end{matrix}\right.$ geben würde, welches mit Natriumamalgam und Wasser in den primären Propylalkohol $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2(HO)\end{matrix}\right.$ übergehen müfste. Mit Jodwasserstoff sollte dasselbe Propylen natürlich das secundäre Propyljodür und mit Schwefelsäure die Aethersäure des secundären Propylalkohols bilden.

Obgleich es nach dem Ergebnisse des oben erwähnten Versuchs von Berthelot höchst wahrscheinlich war, dafs

das Glycerin-Propylen mit Jodwasserstoff vereinigt das secundäre Propyljodür (Isopropyljodür) liefert, so habe ich doch für nicht überflüssig gehalten, mit Propylenen beiderlei Abkunft parallele Versuche anzustellen, und indem ich die oben auseinandergesetzten Gedanken zu Grunde legte, liefs ich auf das vom Glycerin abstammende Propylen wie auf das aus dem Amylalkohol bereitete einerseits Jodwasserstoff, andererseits Unterchlorigsäure einwirken.

Sehr concentrirte rauchende, in der Kälte gesättigte Jodwasserstoffsäure wurde in einen mit dem einen oder anderen Propylengas gefüllten Glasballon gebracht, der Ballon in ein warmes Wasserbad gestellt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Das Gas wurde dabei allmälig absorbirt und es bildete sich in dem Ballon eine von Jod stark gefärbte Oelschicht. Die Erscheinungen waren bei beiden Gasen sehr ähnlich, nur wurde das Gas aus dem Jodallyl, da es reines Propylen war, viel rascher und vollständiger absorbirt und die Quantität des aus ihm erhaltenen Jodürs war natürlich verhältnifsmäfsig gröfser. Das aus dem Glycerin-Propylen auf diese Weise erhaltene Jodür, mit zweifach-schwefligsaurem Natrium und Aetzkali entfärbt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen, wurde fast vollständig auf einen der Temperatur 89° sehr nahen Kochpunkt zurückgeführt.

Das Jodür, welches aus dem Amylalkohol-Propylen gewonnen war, zeigte, auf dieselbe Weise behandelt, den Kochpunkt von 90 bis 120° und darüber. Der Rest zersetzte sich dabei reichlicher unter Entwickelung von Joddämpfen. Es war natürlich ganz unmöglich, aus einem solchen Gemische durch fractionirte Destillationen ein reineres Product abzuscheiden. Bei weiterer Prüfung zeigte sich aber bald, dafs ein Theil dieses Gemisches von Jodüren die Fähigkeit besafs, beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd und Wasser

sogleich in der Kälte energisch zu reagiren. Diese Fähigkeit kommt bekanntlich in hohem Grade dem tertiären Jodpseudobutyl zu und ich vermuthete deshalb sogleich, dafs das letztere Jodür auch wirklich hier vorhanden sei. Man wird weiter unten sehen, dafs diese Vermuthung eine begründete war. Gestützt auf diese Beobachtung habe ich zur Bearbeitung des aus dem Amylalkohol-Propylen gewonnenen Jodürs folgenden Weg eingeschlagen. Es wurde zu dem mit Wasser vermischten Jodür unter häufigem Schütteln so lange frisches feuchtes Silberoxyd zugesetzt, als noch die Bildung von Jodsilber zu bemerken war. Das Ende der Reaction wird hier übrigens sehr scharf dadurch angezeigt, dafs das restirende, auf feuchtes Silberoxyd nicht einwirkende Jodür sich damit und mit dem gebildeten Jodsilber zu einer Masse zusammenballt und fast kein Jodsilber oder Silberoxyd in der wässerigen Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nachdem dieser Punkt erreicht war, wurde die wässerige Flüssigkeit abgegossen, die zusammengeballte Masse noch einige Male mit Wasser abgewaschen, darauf unter Abkühlung mit starkem Alkohol übergossen und damit durchgeschüttelt. Die alkoholische Lösung wurde schnell durch Leinwand abcolirt. Diese Behandlung erwies sich als nothwendig, weil dasjenige Jodür, welches mit feuchtem Silberoxyd und Wasser keine Zersetzung zeigt, doch sehr bald und energisch auf Silberoxyd unter Wärmeentwickelung einwirkt, wenn es in Alkohol gelöst ist. Aus der abgeseihten alkoholischen Lösung wurde das Jodür mit Wasser niedergeschlagen. Ueber Chlorcalcium getrocknet und wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen, wurde die bei weitem gröfsere Menge dieses Jodürs mit einem der Temperatur 89° nahen Kochpunkte (87 bis 92°) gewonnen.

Die beiden aus den Propylenen von zweierlei Abkunft erhaltenen Jodüre waren nicht nur dem Siedepunkte nach,

sondern auch nach ihrem Geruch und sonstigen Aussehen sehr ähnlich. Ihr Kochpunkt liefs schon voraussehen, dafs dieselben nichts Anderes als Jodpseudopropyl $CH(CH_3)_2J$ vorstellten.

Was die wässerige obenerwähnte Lösung anbetrifft, welche durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd und Wasser auf das rohe, mit dem Amylalkohol-Propylen bereitete Jodür gewonnen war, so wurde ein Theil davon abdestillirt und das Destillat mit Potasche gesättigt. Dabei erhob sich eine alkoholische Flüssigkeit an die Oberfläche, welche nach dem Trocknen, erst über geschmolzener Potasche und dann über Baryt, und nach dem Destilliren leicht als Trimethylcarbinol erkannt wurde. Sie kochte bei etwa 81° und zeigte beim Abkühlen das characteristische ausgezeichnete Krystallisationsvermögen. Demnach besitzt das Butylen, welches zugleich mit dem Propylen aus dem Amylalkohol gewonnen wird, die Structur $C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH_2\end{matrix}\right.$. Da Wurtz eben mit diesem Butylen sein Butylglycol und aus diesem weiter durch Oxydation die Butyllactinsäure dargestellt hat, so läfst sich schliefsen, dafs dieses Glycol und diese Säure die Structur $\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\ CH_2\end{matrix}\right.\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \\ \}O\end{matrix}$ und $\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\ CO\end{matrix}\right.\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \\ \}O\end{matrix}$ besitzen. — Demnach ist die sogenannte Butyllactinsäure, wie es schon Friedel und Machuca für wahrscheinlich hielten, mit Städeler's Acetonsäure, Frankland's und Duppa's Dimethoxalsäure und Morkownikoff's Oxisobuttersäure identisch.

Es ist zu bemerken, dafs die beschriebene neue Bildungsweise von Trimethylcarbinol vielleicht eine nicht ganz unbequeme und relativ vortheilhaftere Darstellungsmethode dieses seltenen Körpers abgeben wird.

Die beiden, bei circa 89° siedenden, auf oben beschriebene Weise erhaltenen Propyljodüre wurden zur Verwand-

lung in Alkohole mit feuchtem Silberoxyd und Wasser in mit abwärts stehenden Kühlern versehenen Kolben gekocht. Die Erscheinungen waren dieselben in beiden Fällen : es entwickelte sich etwas von einem mit hellleuchtender Flamme verbrennbaren Gase (Propylen), und die Jodüre wurden bald vollständig zersetzt. Die abdestillirten wässerigen Flüssigkeiten enthielten Alkohol und etwas von einem leichten Oel, wahrscheinlich Isopropyläther. Durch ein nasses Filtrum filtrirt und mit Potasche gesättigt schieden die Destillate das alkoholische Product ab. Dieses zeigte in beiden Fällen dieselben Eigenschaften und ging bei der Destillation, wie es vom Isopropylalkohol zu erwarten war, bei circa 80° über. Dafs es wirklich secundärer Propylalkohol (Isopropylalkohol, Dimethylcarbinol) war, wurde auch durch sein Verhalten bei der Oxydation festgestellt. Die oxydirende Mischung bestand aus 3 Th. zweifach-chromsaurem Kali, 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 10 Th. Wasser. Die Farbe der Mischung war gleich nach dem Zusatze des Alkohols dunkel. Nach einmaligem Aufkochen wurde etwas Flüssigkeit abdestillirt und das Destillat mit Potasche gesättigt. Hierbei schwamm Aceton auf, welches sogleich durch seinen Geruch, Kochpunkt und die Bildung einer Masse glänzender schuppiger Krystalle beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium erkannt werden konnte. Dieses Aceton wurde in die oxydirende Mischung zurückgegossen und das Ganze mit abwärts stehendem Kühler eine Zeit lang gekocht. Beim Abdestilliren wurde nun ein wässeriges saures, nach Essigsäure riechendes Destillat erhalten, welches, nachdem es mit Silberoxyd gesättigt war, beim Abdampfen die characteristischen platten nadelförmigen Krystalle von essigsaurem Silber lieferte.

Bei den Alkoholen von beiderlei Abstammung waren diese Erscheinungen stets dieselben.

Parallel mit den beschriebenen Versuchen wurden die anderen mit Unterchlorigsäure ausgeführt. Propylen aus Jodallyl und das aus dem Amylalkohol gewonnene Gasgemisch wurden beide mit Unterchlorigsäure ganz in derselben Weise verbunden, wie ich es früher bei der von mir entdeckten Butylenvarietät beschrieben habe *). Die Absorption, besonders die von minder reinem, aus Amylalkohol bereitetem Gase erfolgte nur langsam. Nachdem in den erhaltenen Flüssigkeiten der Ueberschufs von Unterchlorigsäure durch zweifach-schwefligsaures Natrium zerstört war, wurden dieselben filtrirt und destillirt. Die auf diese Weise erhaltenen wässerigen Lösungen von Chlorhydrinen stellte man 4 bis 5 Tage lang mit festem Natriumamalgam unter zeitweisem Zusatz von etwas Salzsäure zusammen, indem man zugleich Sorge trug, das verflüssigte Amalgam von Zeit zu Zeit abzugiefsen und frisches festes Amalgam zuzusetzen. — Durch Destilliren und Sättigen der Destillate mit Potasche wurden die gebildeten alkoholischen Producte abgeschieden. Es stand zu erwarten, dafs diese Producte und ganz besonders das, welches aus dem Amylalkohole abstammte, Gemenge sein müfsten. Bei fast jeder Darstellung eines Kohlenwasserstoffs der Reihe C_nH_{2n} werden auch stets seine Polymeren gebildet, und dieses ist auch sehr wahrscheinlich der Fall, wenn man das Propylen aus dem Jodallyl bereitet. Was aber das aus dem Amylalkohol bereitete Gas anbetrifft, so enthält dieses ziemlich viel Butylen $C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases}$ und wahrscheinlich auch Amylen, und es mufs daher das aus demselben erhaltene alkoholische Product jedenfalls aufser Propylalkohol wenigstens noch eine gewisse Menge von Pseudopropylcarbinol (primärem Isobutylalkohol, Gährungsbutylalkohol

---

*) Zeitschr. f. Chemie III, 366; diese Annalen CXLIV, 25.

nach Erlenmeyer) enthalten. Da die Quantität der gewonnenen alkoholischen Producte ziemlich unbedeutend war, so habe ich darauf verzichtet, die Propylalkohole auf irgend eine Weise durch Verwandlung in Jodüre u. s. w. im reinen Zustande zu gewinnen und habe sie nach unvollständiger Trennung durch fractionirte Destillationen direct der Oxydation unterworfen. Der gröfste Theil des aus dem Glycerin-Propylen gewonnenen Alkohols ging bei der Destillation zwischen 80 und 90° über, und nur ein unbedeutendes Quantum blieb bei dieser letzteren Temperatur in dem Destillationsgefäfse zurück. Der zwischen 80 und 90° übergegangene Theil desjenigen alkoholischen Products, welches von dem Amylalkohol abstammte, stellte mehr als die Hälfte der ganzen Menge vor; ein nicht unbedeutendes Quantum dieses Products zeigte jedoch einen über 90° und sogar über 100° liegenden Siedepunkt. — Die beiden bei 80 bis 90° siedenden Alkohole wurden nun auf die oben beschriebene Weise oxydirt. — Nach einmaligem Aufkochen der Flüssigkeiten wurde in einem wie in dem anderen Falle durch Abdestilliren und Sättigen mit Potasche Aceton gewonnen. Dieses erkannte man leicht durch seinen Kochpunkt (circa 60°), Geruch und Erstarren zu einer Krystallmasse beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium. Um die Natur des Acetons noch sicherer festzustellen, wurden die zwei Portionen desselben von beiderlei Abstammung besonders oxydirt und aus den gewonnenen wässerigen sauren Destillaten Silbersalze dargestellt. Diese zeigten das characteristische Aussehen und den Silbergehalt von essigsaurem Silber.

Gleichzeitig mit dem Aceton, bei dem momentanen Aufkochen der oxydirenden Gemische, waren auch schon saure Producte gebildet. Die sauren wässerigen, nach dem Abdestilliren von Aceton gewonnenen Destillate wurden mit

kohlensaurem Kalk neutralisirt, durch Abdampfen concentrirt und mit salpetersaurem Silber jede in zwei Fractionen niedergeschlagen. Die erhaltenen Silbersalze waren kein propionsaures Silber, welches auf das Vorhandensein von primärem Propylalkohol schliefsen lassen würde, sondern sie bestanden aus einem Gemisch von essigsaurem Silber mit Silbersalzen höherer Säuren. In der That war der Silbergehalt von je zwei Portionen gleicher Abstammung nicht gleich, und in beiden Fällen zeigte die zweite Silbersalzportion einen niedrigeren Silbergehalt als den, welcher dem propionsauren Silber entspricht. Dieses letztere fordert 59,66 pC. Silber, der gefundene Silbergehalt war aber folgender : erste vom Glycerin-Propylen abstammende Portion 60,50 pC. Ag, zweite Portion derselben Abstammung 58,44 pC. Ag; erste von Amylalkohol abstammende Portion 59,84 pC. Ag, zweite Portion derselben Abstammung 58,30 pC. Ag. — Da übrigens die Bildung von secundärem Propylalkohol bei der Einwirkung von Unterchlorigsäure u. s. w. auf Propylen beiderlei Abstammung keinem Zweifel unterliegt, so war es danach schon jedenfalls wenig wahrscheinlich, noch die gleichzeitige Bildung von primärem Propylalkohol zu erwarten. Die beschriebenen Versuche haben also dargethan, dafs das aus dem Jodallyl (aus Glycerin) bereitete Propylen, wie auch das, welches aus dem Amylalkohol gewonnen wird, mag es durch Vereinigung mit Jodwasserstoff und weitere Behandlung, oder durch Vereinigung mit Unterchlorigsäure und Reduction in Propylalkohol verwandelt werden, jedesmal nur den *secundären* Propylalkohol liefert.

Demnach können diese Propylene, dem Frühergesagten gemäfs, nur die Structur $\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$ oder die Structur $\begin{cases} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{cases}$ besitzen. Aus den oben erörterten Gründen erscheint die erste dieser Formeln wahrscheinlicher, und dieses ganz besonders für das

aus dem Amylalkohol dargestellte Propylen, weil die Formel $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ mit den von Wurtz erhaltenen Resultaten (Bildung von Milchsäure aus Propylglycol) im Widerspruch stehen würde. Bei der Annahme der Structur $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ erscheint das Verhalten von Propylen gegen Unterchlorigsäure dem von Butylen $C\left\{\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ nicht analog, und ich bin geneigt, diese Analogie durch die Existenzunfähigkeit von primärem Propylalkohol zu erklären. Bedenkt man nämlich, dafs die Angaben von Chancel über diesen Alkohol einer Zeit angehören, wo man von der Isomerie der Alkohole keine Ahnung hatte, dafs die von Chancel erlangten Resultate eben so gut mit wirklichem Propylalkohol als mit einem durch Fractioniren nicht gut trennbaren Gemenge von Aethylalkohol mit höheren Alkoholen erhalten werden konnten, dafs aber ein Oxydationsversuch nicht vorgenommen wurde, — und dafs weiter der von Chancel angegebene Kochpunkt seines Alkohols (96^0) ziemlich viel zu hoch ist und nicht ganz in die Mitte zwischen den Kochpunkt von Aethylalkohol und den vom Gährungsbutylalkohol fällt, so kann man, wie ich glaube, mit einigem Rechte daran zweifeln, dafs Chancel wirklich einen Propylalkohol unter den Händen hatte. Zu diesen Erwägungen kommt noch der Umstand hinzu, dafs bei dem in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche, d. h. unter Umständen, wo mit ziemlicher Sicherheit die Bildung von primärem Propylalkohol erwartet werden dürfte, kein solcher gebildet worden ist.

Die Frage, ob das Glycerin-Propylen mit Amylalkohol-Propylen identisch ist, kann ich nicht für vollständig erledigt erklären; jedoch halte ich es für sehr wahrscheinlich, ja beinahe für gewifs, dafs hier Identität vorhanden ist.

Schliefslich mufs ich meinem Assistenten, Herrn Lohmann, der mir bei der Ausführung der beschriebenen Versuche stets behülflich war, meinen besten Dank aussprechen.

Kasan, Juli 1867.

---

9) Ueber die Isomerie der Ketone;

von *A. Popoff.*

Meine früheren Versuche *) haben gezeigt, dafs das Methylamylketon $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right.$, ob dasselbe durch Einwirkung von Chlorcaproyl auf Zinkmethyl, oder durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkamyl gewonnen wird, höchst wahrscheinlich immer ein und derselbe Körper ist. Ich habe nämlich gefunden, dafs die nach beiden Methoden dargestellten Ketone sich einander gleich verhalten und bei der Oxydation Valeriansäure und Essigsäure liefern. Bei der fractionirten Fällung der neutralisirten sauren, durch Oxydation der Ketone gewonnenen Destillate mit salpetersaurem Silber erhielt ich valeriansaures Silber als ersten Niederschlag, während der letzte Niederschlag essigsaures Silber war. Es stimmte jedoch damals der Silbergehalt der mittleren, aus beiden Ketonen erhaltenen Portionen von Silbersalz nicht ganz überein, so dafs man glauben konnte, es seien die relativen Mengen der bei der Oxydation des einen und des anderen Ketons gebildeten Säuren nicht gleich. Da die Frage über Identität oder Isomerie von Ketonen interessant und in theoretischer Hinsicht

*) Zeitschr. f. Chemie f. 1865, S. 577; Bullet. de la soc. chim. de Paris 1866, Janv., p. 36.

nicht unwichtig erschien, so habe ich unternommen, das Methylamylketon auf beide Weisen in gröfserer Menge und in möglichst reinem Zustande darzustellen und die Oxydationsproducte einem genaueren vergleichenden Studium zu unterwerfen. Um meinen Resultaten eine gröfsere Sicherheit zu verleihen und mich zu überzeugen, dafs dieselben sich nicht nur auf Methylamylketon beziehen, sondern eine allgemeine für alle Ketone gültige Regel zeigen, habe ich nun auch zwei Portionen von Methyläthylketon durch verschiedene, den oben erwähnten entsprechende Methoden bereitet und verglichen.

Zwei Portionen von Methylamylketon, die eine durch Einwirkung von Chlorcaproyl auf Zinkmethyl (A), die andere durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkamyl (B) gewonnen, wurden wiederholt mit zweifach-schwefligsaurem Natrium behandelt. Die zum zweitenmal erhaltenen Krystalle wurden zwischen Fliefspapier gut ausgeprefst, über Schwefelsäure getrocknet und mit einer concentrirten Lösung von Potasche zersetzt. Die abgeschiedenen Ketone wurden, nachdem dieselben überdestillirt waren, mit geschmolzener Potasche entwässert und nochmals mit Thermometer destillirt. Die beiden Portionen zeigten denselben Kochpunkt.

Zur Oxydation nahm man 4,2682 Grm. vom Keton A und 4,2683 Grm. vom Keton B. Die oxydirende Mischung wurde jedesmal aus denselben Materialien und auf gleiche Weise bereitet (75 Grm. zweifach-chromsauren Kaliums, 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser). Nach dem Zusatze von Keton wurde die Mischung in einem mit abwärts stehendem Kühler versehenen Kolben etwa zwei Stunden lang gelinde gekocht und dann 80 CC. davon abdestillirt. Nachdem darauf zu dem Kolbeninhalt noch 100 CC. Wasser zugesetzt waren, destillirte man weitere 80 CC. ab. Die sauren Destillate wurden mit kohlensaurem Natrium neu-

tralisirt, vorsichtig abgedampft und bei 100° getrocknet. Auf diese Weise wurden aus dem Keton A 5,4361 Grm. und aus dem Keton B 5,2078 Grm. Natronsalz erhalten. Diese Salze wurde auf gleiche Weise mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und durch Destillation gleiche Volume von saurer Flüssigkeit von einem wie von dem anderen erhalten. Diese Destillate, mit reinem kohlensaurem Kalk gesättigt, gaben nach dem Abdampfen und Trocknen nahezu gleiche Quantitäten von krystallisirtem Kalksalz. Es wurden nämlich aus dem Keton A 4,2176 Grm. und aus dem Keton B 4,1853 Grm. Salz erhalten. Die äufsere Gestalt dieser Salze war vollkommen gleich. — Nun wurden von jedem Kalsalze 1,4 Grm. abgewogen, in 20 CC. Wasser aufgelöst und auf gleiche Weise der fractionirten Fällung mit salpetersaurem Silber unterworfen. Zu allen Fällungen wandte man dieselbe Silberlösung an. Diese Lösung wurde aus einer Burette zugesetzt, der Niederschlag jedesmal mit kleiner Quantität Wasser abgewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit diente jedesmal zu weiterer Fällung. Bei beiden parallelen Versuchen wurden zu den ersten Fällungen 0,6 CC., zu den zweiten und dritten Fällungen 0,8 CC. und zu den vierten (letzten) 1,2 CC. (ein Ueberschufs) Silberlösung angewandt.

Man erhielt dabei folgende Quantitäten von Silbersalzen :

	Keton A.	Keton B.
1. Fällung :	0,3320 Grm.	0,3048 Grm.
2. „	0,1877 „	0,2269 „
3. „	0,1957 „	0,1911 „
4. „	0,3033 „	0,2759 „

Beim Glühen lieferten diese Salze folgende Quantitäten Silber :

	A.	B.
1)	0,1728 Grm.	0,1585 Grm.
2)	0,1022 „	0,1182 „
3)	0,1229 „	0,1199 „
4)	0,1929 „	0,1754 „

Dieses macht in Procenten :

	A.	B.
1. Fällung :	52,04 pC. Silber	52,00 pC. Silber.
2. „	54,44 „ „	52,09 „ „
3. „	62,80 „ „	62,74 „ „
4. „	63,60 „ „	63,57 „ „

Da die bei der zweiten Fällung erhaltenen Niederschläge nicht vollkommen übereinstimmten und dieser Umstand entweder in der nicht vollkommenen Identität der Ketone oder in einem Versuchsfehler (und dieses schien wahrscheinlicher zu sein) liegen konnte, so habe ich die Oxydationsversuche wiederholt. Von jedem der zwei Ketone wurden zwei Portionen von je 2,0 Grm. oxydirt. Dabei erhielt man folgende Quantitäten Natronsalz :

	A.	B.
1. Portion von Keton	3,3095 Grm.	3,2862 Grm.
2. „ „ „	3,1821 „	3,3276 „

Zur neuen Darstellung von Kalksalzen und weiterer Bearbeitung wurden die beiden zweiten Portionen genommen und auf die früher beschriebene Weise behandelt. Dabei erhielt man folgende Mengen von bei 100° getrocknetem Kalksalz :

A.	B.
3,0125 Grm.	3,1025 Grm.

Zur fractionirten Fällung nahm man je 1,6 Grm. von diesen Kalksalzen und löste sie in 20 CC. Wasser auf. Die zur Fällung angewandten Mengen von Silberlösung waren die folgenden : zu den ersten Fällungen je 0,7 CC., zu den zweiten und dritten je 1,0 CC., zu den vierten je 1,4 CC. Die gewonnenen Mengen von trockenen Silbersalzen waren :

	A.	B.
1. Fällung :	0,2622 Grm.	0,2875 Grm.
2. „	0,2436 „	0,2283 „
3. „	0,3627 „	0,3772 „
4. „	0,2882 „	0,2548 „

Beim Glühen hinterliefsen dieselben folgende Mengen Silber :

	A.	B.
1. Fällung :	0,1367 Grm.	0,1505 Grm.
2. „	0,1924 „	0,2012 „
3. „	0,1456 „	0,1298 „
4. „	0,1828 „	0,1610 „

Dieses entspricht in Procenten :

	A.	B.
1)	52,13 pC. Silber.	52,34 pC. Silber.
2)	53,04 „ „	53,34 „ „
3)	59,77 „ „	60,09 „ „
4)	63,42 „ „	63,19 „ „

Um die Identität der von dem Keton A und B abstammenden Valeriansäure festzustellen, und um mich zu überzeugen, dafs bei der Oxydation auch wirklich nur Valeriansäure und Essigsäure entstehen, suchte ich diese Säuren abzuscheiden und näher zu studiren. Die beiden oben erwähnten, zur Umwandlung in Kalksalze nicht verbrauchten Portionen Natronsalz, nämlich 3,3095 Grm. aus dem Keton A und 3,2862 Grm. aus dem Keton B, wurden in hohen engen Proberöhren mit gleichen Mengen verdünnter Schwefelsäure übergossen und dann in beide Röhren gleiche Quantitäten einer sehr concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natrium gebracht. Beim Stehenlassen schwamm die Valeriansäure als eine ölige Schicht oben auf. Diese wurde abgehoben, mit etwas Wasser abgewaschen und mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Die beiden erhaltenen Kalksalze und die zwei daraus weiter dargestellten Silbersalze sind ihrem Aussehen nach sowohl mit einander, wie mit den Kalk- und Silbersalzen, welche zum Ver-

gleiche aus einer in der Laboratoriumsammlung vorräthig gewesenen Valeriansäure dargestellt waren, ganz identisch gefunden worden. Alle Kalksalze bildeten nadelförmige, sternförmig gruppirte Krystalle und die Silbersalze krystallisirten in glänzenden Blättchen.

Beim Glühen hinterliefsen die krystallisirten Silbersalze folgende Mengen Silber :

0,1221 Grm. Salz aus dem Keton A 0,0653 Silber
0,1175 Grm. Salz aus dem Keton B 0,0612 Silber

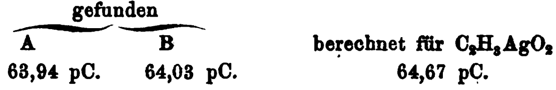
oder in Procenten :

gefunden		
A	B	berechnet für $C_5H_9AgO_2$
51,84 pC.	52,08 pC.	51,67 pC.

Nach dem Abheben der Valeriansäure wurden die essigsäurehaltigen Auflösungen der Destillation unterworfen und die sauren Destillate mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Die filtrirten und durch Verdampfen concentrirten Lösungen wurden mit salpetersaurem Silber gefällt und die Silbersalze aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltenen krystallisirten Salze, obgleich dieselben jedenfalls noch eine gewisse Beimischung von valeriansaurem Silber enthalten mufsten, zeigten das characteristische Aussehen von essigsaurem Silber, dem auch ihr Silbergehalt sehr nahe entsprach. Es hinterliefsen :

0,2083 Grm. Salz aus dem Keton A 0,1332 Silber.
0,2205 Grm. Salz aus dem Keton B 0,1412 Silber.

In Procenten :



gefunden		
A	B	berechnet für $C_2H_3AgO_2$
63,94 pC.	64,03 pC.	64,67 pC.

Eine bessere Zahlenübereinstimmung als die gefundene konnte bei den beschriebenen Versuchen kaum erwartet werden, und die erhaltenen Resultate zeigen wohl deutlich genug, dafs die untersuchten Ketone wirklich ganz identisch sind.

Die zwei Portionen von Methyläthylketon wurden die erste (C) durch Einwirkung von Chlorpropionyl *) auf Zinkmethyl und die zweite (D) durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl dargestellt. Die abdestillirten Ketone schüttelte man mit concentrirter Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium, in welcher sich dieselben leicht unter Erwärmung lösten. Die Lösungen lieferten bald blätterige Krystalle von schwefligsaurer Verbindung. Diese Krystalle, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet, wurden mit einer concentrirten Lösung von Potasche zersetzt, die abgeschiedenen Ketone abdestillirt und wieder auf dieselbe Weise mit zweifach-schwefligsaurem Natrium behandelt. Die zum zweitenmal abgeschiedenen Ketone entwässerte man durch längeres Stehen über geschmolzener Potasche. Die erhaltenen beiden Ketone zeigten denselben acetonartigen Geruch und besafsen gleichen Kochpunkt (79,5 bis 81°), gleiche Dichtigkeit (0,824 bei 0°) und gleiche Ausdehnung. (Der Quotient aus dem Gewichte bei 100° in das Gewicht desselben Volums bei 100° war = 1,061.)

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

1) 0,2805 Grm. vom Keton C gaben 0,6819 Kohlensäure und 0,2836 Wasser.

2) 0,1818 Grm. vom Keton D lieferten 0,4422 Kohlensäure und 0,1861 Wasser.

In Procenten :

gefunden		
1 (C)	2 (D)	berechnet für C_4H_8O
66,28	66,38	66,66
11,22	11,33	11,11.

*) Zur Bereitung von Chlorpropionyl wurde die synthetisch aus Cyanäthyl dargestellte Propionsäure angewandt.

Für die Oxydation wurde von jedem Ketone jedesmal 3 Grm. genommen. Die oxydirende Mischung bestand aus 63 Grm. zweifach-chromsauren Kaliums, 21 Grm. Schwefelsäure und 150 Grm. Wasser. Bei der Oxydation entwickelte sich eine gewisse Menge Kohlensäure, was durch Barytwasser leicht nachzuweisen war. Nach $1^1/_2$ stündigem Kochen wurde destillirt und 120 CC. von jedem Destillate gesammelt; dann gab man in den Kolben 50 CC. Wasser und destillirte nochmals 40 CC. ab.

Es wurden mit jedem der beiden Ketone drei solcher Oxydationsversuche ausgeführt. Die sauren Destillate, von jedem Keton 160 Grm. betragend, wurden nun weiter bearbeitet. Die von den ersten zwei Oxydationen herstammenden Flüssigkeiten sättigte man mit kohlensaurem Natrium; da aber bei solcher Sättigung zu leicht ein Ueberschufs von Soda zugesetzt werden kann, so wurde es vorgezogen, die bei der dritten Oxydation erhaltenen Destillate, je 160 CC., mit kohlensaurem Kalk zu neutralisiren.

Die zwei ersten Oxydationen gaben folgende Mengen Natronsalz :

	C.	D.
1. Oxydation	4,8158 Grm.	4,6216
2. Oxydation	4,7285 „	4,8725

Die dritte Oxydation lieferte :

C.		D.
4,1085 Grm.	und	4,0372 Grm. Kalksalz.

Zur fractionirten Fällung mit salpetersaurem Silber wurden je 1,5 Grm. Natronsalz von C und D genommen. Jede Portion Salz löste man in 15 CC. Wasser und setzte Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction zu. Zu den ersten Fällungen wurden je 0,6 CC., zu den zweiten und dritten je 0,9 CC. und zu der vierten je 1,0 CC. Silberlösung angewandt. Die etwas ausgewaschenen und getrockneten Niederschläge besafsen folgendes Gewicht :

	C.	D.
1. Fällung :	0,2435 Grm.	0,2793 Grm.
2. „	0,3085 „	0,4072 „
3. „	0,4322 „	0,3215 „
4. „	0,1218 „	0,0908 „

Diese Quantitäten Silbersalz hinterliefsen beim Glühen :

	C.	D.
1)	0,1561 Grm.	0,1792 Grm.
2)	0,2434 „	0,2614 „
3)	0,2779 „	(verunglückt)
4)	0,0785 „	0,0586 Grm.

In Procenten :

C.	D.
64,10 pC. Silber.	64,16
64,23 „ „	64,19
64,29 „ „	—
64,45 „ „	64,53.

Auf entsprechende Weise wurde auch das Kalksalz behandelt und man erhielt dabei :

	C.	D.
1. Fällung (mit 0,7 CC. Silberlösung) :	0,2840	0,2856
2. „ „ 1,0 „ „	0,4438	0,4454
3. „ „ 1,0 „ „	0,4183	0,4403
4. „ „ 1,2 „ „	0,2996	0,2645.

Diese Fractionen hinterliefsen beim Glühen :

	C.	D.
1)	0,1831 Grm. Silber	0,1838 Grm. Silber
2)	0,2862 „ „	0,2868 „ „
3)	0,2701 „ „	0,2839 „ „
4)	0,1937 „ „	0,1708 „ „

oder in Procenten :

	C.	D.
1)	64,47 pC. Silber	64,35 pC. Silber.
2)	64,48 „ „	64,38 „ „
3)	64,57 „ „	64,47 „ „
4)	64,65 „ „	64,57 „ „

Alle Salze stellten, wie man sieht, ziemlich reines essigsaures Silber vor, und dieses Resultat wurde auch weiter dadurch bestätigt, dafs, als die Reste von beiden Kalksalzen (herstammend von dem dritten Oxydationsversuch) in die Silbersalze verwandelt wurden, diese letzteren bei dem Auflösen in heifsem Wasser sich nicht schwärzten (Abwesenheit von Ameisensäure) und aus der Auflösung in der characteristischen Gestalt von essigsaurem Silber anschossen. Diese krystallisirten Salze entsprachen in ihrem Silbergehalt dem essigsauren Silber :

1) 0,3184 Grm. Salz aus C lieferten 0,2059 Silber.

2) 0,3678 Grm. Salz aus D lieferten 0,2378 Silber.

In Procenten :

1 (C)	2 (D)	Theorie für $C_2H_3AgO_2$
64,66	64,65	64,67.

Man sieht, dafs bei der Oxydation von Methyläthylketon, entsprechend dem allgemeinen Gesetze der Oxydation von Ketonen (siehe oben die Abhandlung von A. Butlerow und M. Ossokin), nur Essigsäure entsteht. Dieser Umstand verleiht eine besondere Einfachheit den vergleichenden Oxydationsversuchen von Methyläthylketon von beiderlei Darstellungsweisen, und erlaubt mit vollkommener Sicherheit zu schliefsen, dafs die untersuchten Portionen desselben ganz identisch waren.

Kasan, Juli 1867.

---

10) Uber das Aethyldimethylcarbinol;

von *Demselben.*

Einmal im Besitze von Chlorpropionyl wollte ich nicht unterlassen, das noch fehlende zweite Glied in der Reihe der

tertiären Alkohole, tertiären Amylalkohol oder Aethyldimethylcarbinol, darzustellen.

Die Reaction zwischen Chlorpropionyl und Zinkmethyl wurde genau nach der Methode ausgeführt, die Prof. Butlerow bei der Darstellung von Trimethylcarbinol anwandte und vor kurzer Zeit beschrieben hat. Die Mischung von 1 Mol. Chlorpropionyl und 2 Mol. Zinkmethyl, an einem kalten Orte sich selbst überlassen, lieferte bald farblose durchsichsichtige prismatische Krystalle. Diese sind den Krystallen, welche man aus Chloracetyl und Zinkmethyl erhält, ziemlich ähnlich, aber mehr länglich und nadelförmig *). Die krystallinische Verbindung, mit Wasser zersetzt, lieferte Aethyldimethylcarbinol, welches durch Destillation und Zusatz von Potasche abgeschieden, zur Befreiung von möglicherweise beigemischtem Keton mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium geschüttelt, dann zuerst über geschmolzener Potasche und später über wasserfreiem Baryt getrocknet wurde. Bei der Destillation ging dasselbe zwischen 98,5 und 102° vollständig über. Nach seinem Aussehen und Geruch ist das Aethyldimethylcarbinol dem Trimethylcarbinol äufserst ähnlich; es erstarrt jedoch nicht beim Abkühlen, selbst nicht bei — 17°, sondern wird bei dieser Temperatur nur dickflüssiger und syrupförmig, wie concentrirtes Glycerin.

0,2073 Grm. von Aethyldimethylcarbinol mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,5150 Kohlensäure und 0,2574 Wasser.

Dieses macht in Procenten :

	Versuch	Theorie für $C_5H_{12}O = C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ (C_2H_5) \\ H\end{matrix}\right\}O$
C	67,72	68,18
H	13,79	13,62.

*) Die Mischung von Chloracetyl mit Zinkäthyl und die von Chlorbutyryl mit Zinkmethyl oder Zinkäthyl krystallisiren bekanntlich gar nicht.

Zu einem mit Aethyldimethylcarbinol ausgeführten Oxydationsversuch diente eine Mischung von 3 Th. zweifach-chromsauren Kaliums, 1 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser. Das gewonnene saure Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, durch Verdampfen concentrirt und mit salpetersaurem Silber in vier Fractionen gefällt. Der Silbergehalt aller vier nicht umkrystallisirten Fractionen entsprach nahezu dem essigsauren Silber :

1. Fraction : 0,2857 Grm. Salz hinterließen beim Glühen 0,1834 Grm. Silber.
2. Fraction : 0,3147 Grm. Salz hinterließen beim Glühen 0,2014 Grm. Silber.
3. Fraction : 0,3423 Grm. Salz hinterließen beim Glühen 0,2198 Grm. Silber.
4. Fraction : 0,2612 Grm. Salz hinterließen beim Glühen 0,1688 Grm. Silber.

In Procenten :

1)	64,19
2)	63,99
3)	64,21
4)	62,62.

Ein Theil der zweiten und dritten Fraction wurde der Krystallisation unterworfen. Beim Auflösen in heißem Wasser schwärzten die Salze sich nicht und aus den Lösungen wurden die characteristischen Krystalle von essigsaurem Silber erhalten.

Somit sind die nun bekannten tertiären Alkohole die folgenden :

4. Reihe : Trimethylcarbinol oder tertiärer Butylalkohol, das möglichst einfache Glied der Reihe $C_4H_{10}O$	liefert bei der Oxydation : Essigsäure u. Propionsäure,
5. Reihe : Aethyldimethylcarbinol oder tertiärer Amylalkohol $C_5H_{12}O$	nur Essigsäure,
6. Reihe : Propyldimethylcarbinol } oder tertiäre Hexylalkohole $C_6H_{14}O$	Essigsäure u. Propionsäure,
und Methyldiäthylcarbinol } oder tertiäre Hexylalkohole $C_6H_{14}O$	nur Essigsäure,
8. Reihe : Propyldiäthylcarbinol oder tertiärer Octylalkohol $C_8H_{18}O$	Oxydation unbekannt.

In den drei ersten der erwähnten Reihen sind jetzt alle theoretisch möglichen tertiären Alkohole bekannt.

Schliefslich halte ich es für eine angenehme Pflicht, dem Herrn Prof. Butlerow für seine freundliche Unterstützung mit Rath, die er mir während der Ausführung der in dieser und in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche zu Theil werden liefs, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Kasan, Juli 1867.

Ueber Benzosalicyl- und Disalicylwasserstoff;

von *W. H. Perkin* *).

Der Salicylwasserstoff steht nach seinem chemischen Verhalten von allen anderen Aldehyden ganz gesondert da, dadurch dafs er so leicht metallhaltige Derivate giebt, welche Eigenschaft an ihm so hervortritt, dafs man ihn zuerst als eine Säure betrachtete. Allerdings bilden auch andere Aldehyde metallhaltige Derivate, z. B. der Cumylwasserstoff, von welchem wir das Kaliumderivat $C_{10}H_{11}KO$ kennen; aber diese Producte zeigen keine Aehnlichkeit mit den Derivaten des Salicylwasserstoffs, sofern sie durch Wasser zu dem Aldehyd (Cumylwasserstoff z. B.) und dem Oxyde des Metalles zersetzt werden.

Die einzige Betrachtungsweise, welche eine Erklärung für die Eigenthümlichkeiten des Salicylwasserstoffs zu bieten scheint, ist die, ihn als mit doppeltem Character, dem eines

*) The Laboratory 1867, Nr. 4, p. 51.

Aldehydes und dem eines Alkohols*) ausgestattet anzusehen; und diefs ist ganz zulässig, wenn wir die Salicylsäure als die Glycolsäure der Reihe betrachten, in folgender Weise :

$$\left(\begin{matrix} CO'', HO \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) \qquad \left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right)$$

Salicylsäure — Salicylwasserstoff.

Die metallhaltigen Derivate wären dann zu schreiben :

$$\left(\begin{matrix} CO'', MO \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ M \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) \qquad \left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ M \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right)$$

Eine beträchtliche Zahl von Verbindungen ist durch die Behandlung des Salicylwasserstoffs mit den Chlorverbindungen von Säureradicalen hervorgebracht worden. Diese Körper werden betrachtet als Salicylwasserstoff, in welchem der typische Aldehyd-Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist. So wird in Gerhardt's Traité de Chimie die Bildung des als Parasalicyl, Benzosalicyl oder salicyligsaures Benzoyl bekannten Körpers so ausgedrückt :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\}$$

Benzoylchlorür — Salicylwasserstoff — Benzosalicyl,

und das letztere erscheint ähnlich wie ein Aceton, in welchem ein Molecul eines Alkoholradicals durch ein Säureradical ersetzt ist, also wie ein gemischtes Säureradical.

Indem ich den Salicylwasserstoff als Aldehyd und als Alkohol betrachtete, schien es mir vernünftiger zu glauben, dafs der durch das Säureradical ersetzte Wasserstoff Alkohol- und nicht Aldehyd-Wasserstoff sei. Ich hielt es deshalb für der Mühe werth, eines dieser Derivate vollständiger zu untersuchen, und hierfür versuchte ich eine Quantität der

*) Unter der Bezeichnung Alkohol verstehe ich in dieser Abhandlung das Hydrat eines Kohlenwasserstoff-Radicals, wie Phenylhydrat u. s. w.

eben erwähnten Substanz, nämlich des Benzosalicyls darzustellen.

Ich benutzte hierzu das Verfahren, welches Cahours beschrieben hat; aber anstatt Salicylwasserstoff anzuwenden, nahm ich das wasserfreie Natriumderivat (salicyligsaures Natrium). Ich erhielt folgende Resultate.

Mehrere Gramm der wasserfreien Natriumverbindung wurden fein gepulvert zu einer äquivalenten Menge Benzoylchlorür gesetzt; beträchtlich viel Wärme wurde frei und die Masse wurde bei gutem Umrühren allmälig durchsichtig und amberfarbig. Bei Zusatz von Wasser zu diesem Product wurde Chlornatrium gelöst und ein sehr dickes Oel hinterblieb. Dieses wurde anhaltend mit Wasser und dann mit kohlensaurem Natrium geschüttelt, um alles etwa überschüssig gewesene Benzoylchlorür zu beseitigen. Nach der Abscheidung desselben vom Wasser wurde es in einer Retorte erhitzt; kaum irgend etwas ging innerhalb des Bereiches des Quecksilberthermometers über, aber bei noch stärker gesteigerter Hitze destillirte das Product fast vollständig als ein blafsgelbes Oel, dessen Analysen der Formel

$$H, C_7H_4(C_7H_5O)O_2 = C_{14}H_{10}O_3$$

entsprachen :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	168	74,33	74,19	74,28
H_{10}	10	4,42	4,65	4,62
O_3	48	21,25	—	—
	226	100,00.		

Ich schlage vor, diese Substanz als *Benzosalicylwasserstoff* zu benennen. Sie besitzt sowohl die Eigenschaften eines Aldehyds, als auch die einer Benzoësäure-Verbindung, und diefs läfst sich leicht nach der folgenden Gleichung ersehen :

$$\left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ Na \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + BzCl = \left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ Bz \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + NaCl.$$

Natriumsalicylwasserstoff (salicyligs. Natrium) — Benzosalicylwasserstoff.

Der Benzosalicylwasserstoff ist in der Kälte ein dickes, nur wenig riechendes Oel. Er ist specifisch schwerer als Wasser und anscheinend unlöslich in dieser Flüssigkeit, aber sehr löslich in Alkohol und in Aether. Er destillirt erst bei einer nicht mehr mittelst des Quecksilberthermometers bestimmbaren Temperatur.

Wie oben angegeben, ist er ein Aldehyd, und er verbindet sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien; mit zweifach-schwefligsaurem Natrium geschüttelt wird er allmälig dickflüssiger, und nach einer halben Stunde ist er vollständig zu einem weifsen Pulver umgewandelt. Diese Verbindung scheidet bei dem Erhitzen den Benzosalicylwasserstoff wieder als Oel aus. Mit den zweifach-schwefligsauren Salzen von Kalium und Ammonium werden krystallinische Derivate erhalten.

Wird er mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, so zersetzt er sich unter Bildung von Benzoësäure und Salicylwasserstoff, ebenso wie das benzoësaure Phenyl unter denselben Umständen Benzoësäure und Phenylhydrat giebt :

$$\left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ Bz \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + H_2O = \left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix} H \\ Bz \end{matrix}\right\} O;$$

Benzosalicylwasserstoff — Salicylwasserstoff — Benzoësäure

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Bz \end{matrix}\right\} O + H_2O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ Bz \end{matrix}\right\} O.$$

Benzoës. Phenyl — Phenylhydrat — Benzoësäure

Der Benzosalicylwasserstoff wird durch Salpetersäure nur langsam angegriffen. In einem zugeschmolzenen Rohre mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit erhitzt giebt er ein

braunes zähes Product, welches jedoch einen krystallinischen Körper enthält.

Das von Ettling und von Cahours erhaltene, als Parasalicyl, Benzosalicyl oder salicyligsaures Benzoyl benannte Product ist von der eben beschriebenen Substanz, wenn auch dieselbe Zusammensetzung besitzend, ganz verschieden. Jenes Product ist ein harter fester Körper, in Nadeln krystallisirend und bei 130° C. schmelzend *); es wird selbst bei dem Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht zersetzt. Lange Zeit konnte ich mir über die grofse Verschiedenheit in den chemischen sowohl als auch den physikalischen Eigenschaften beider Körper keine Rechenschaft geben, namentlich da diese beiden Körper durch chemische Processe hervorgebracht werden, welche auf den ersten Blick als im Wesentlichen identische erscheinen.

Mischt man Salicylwasserstoff mit etwa seinem halben Gewichte Acetylchlorür, so tritt rasch Veränderung der Farbe ein; bald wird Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge entwickelt, während die Flüssigkeit zugleich dunkel-olivenfarbig wird. Bei dem Erkalten krystallisirt das Product dieser Reaction zu einer Masse harter Prismen. Es wird durch Auspressen zwischen Fliefspapier gereinigt und dann 2- oder 3mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analysen der so erhaltenen Substanz entsprechen der Formel $C_{14}H_{10}O_3$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	74,33	74,30	74,14
Wasserstoff	4,42	4,59	4,68.

Diese Substanz hat also dieselbe Zusammensetzung wie der Benzosalicylwasserstoff, aber nach ihrer Bildungsweise kann sie offenbar kein Benzoylderivat und nach ihrer Zusam-

*) Der von Gerhardt angegebene Schmelzpunkt ist 127°, aber bei allen meinen Bestimmungen war er 130 bis 131°.

mensetzung kann sie kein Acetylderivat sein, da das letztere 65,85 pC. Kohlenstoff und 4,78 pC. Wasserstoff enthalten würde.

Bei der Vergleichung dieser Substanz mit dem als Parasalicyl oder salicyligsauren Benzoyl benannten (nach Ettling's Verfahren dargestellten) Körper fand ich beide nach den chemischen Eigenschaften und nach dem Schmelzpunkt identisch.

Die Bildung dieser Substanz kann man sich nur durch die Annahme erklären, dafs sie sich von 2 Aeq. Salicylwasserstoff unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser ableitet. Ich schlage demgemäfs vor, sie als *Disalicylwasserstoff* zu benennen. Ihre Bildung durch Acetylchlorür erklärt sich gemäfs der Gleichung :

$$2\left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right) + AcCl = \left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ C_6H_4'' \end{matrix}\right\}O \\ CO'', H \end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix} Ac \\ H \end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Salicylwasserstoff — Disalicylwasserstoff

Denkt man sich Benzoylchlorür an der Stelle des Acetylchlorürs in dieser Gleichung, so wird es leicht verständlich, wie Cahours dieses Product erhielt. Ich finde, dafs es sich auch bei der Einwirkung von Succinylchlorür auf Salicylwasserstoff bildet.

Es ist also klar, dafs sowohl die Benennung dieser Substanz als auch die für die Bildung derselben in Gerhardt's Traité de chimie gegebene Gleichung irrig ist, sofern die Substanz kein Benzoylderivat ist.

Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, den Disalicylwasserstoff mit zweifach-schwefligsauren Salzen zu verbinden; es mag diefs vielleicht auf der Unlöslichkeit desselben beruhen. Wird er mit Acetylchlorür in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt, so giebt er ein Oel, welches sowohl Acetyl als Chlor zu enthalten scheint, aber nicht ohne Zer-

setzung destillirt werden kann; bei der Bildung desselben wird keine Salzsäure entwickelt. Bei dem Kochen mit Kali entsteht Salicylwasserstoff.

Wir haben nun folgende zu der aromatischen Reihe gehörende Körper, welche sämmtlich dieselbe Zusammensetzung besitzen :

Benzoësäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O = C_{14}H_{10}O_3$;

Benzosalicylwasserstoff $H, C_7H_4(C_7H_5O)O_2 = C_{14}H_{10}O_3$;

Disalicylwasserstoff $\left.\begin{matrix}H, C_7H_4O\\H, C_7H_4O\end{matrix}\right\}O = C_{14}H_{10}O_3$.

Ueber einige neue Derivate des Salicylwasserstoffs;

von *W. H. Perkin* *).

Ich habe vor Kurzem einen Aufsatz über einige Salicylderivate **) veröffentlicht, in welchem ich angab, dafs der Salicylwasserstoff die Eigenschaften sowohl eines Alkohols (oder Hydrats eines Kohlenwasserstoff-Radicals) als auch eines Aldehyds zu besitzen scheine. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde gezeigt, dafs, wenn das als Alkohol-Wasserstoff betrachtete Aequivalent Wasserstoff durch Benzoyl ersetzt wird, der resultirende Körper noch die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, während, wenn der typische Wasserstoff des Aldehyds ersetzt worden wäre, der resultirende Körper nicht mehr diesen Charakter behalten haben, sondern ein gemischtes Säure-Radical, Benzoyl-Salicyl gewesen wäre.

*) Journal of the Chemical Society, new series V, 418.

**) Vgl. die vorhergehende Abhandlung. *D. R.*

Bei der Ausdehnung meiner Untersuchungen in dieser Richtung ist es mir gelungen, mehrere neue Substanzen zu erhalten, — Derivate des Salicylwasserstoffs, welche Alkoholradicale enthalten; und über diese will ich hier Mittheilung machen.

Methylsalicylwasserstoff.

Wird grob gepulverter Natriumsalicylwasserstoff (salicyligsaures Natrium) mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Methyljodür und dem 2- bis 3fachen Volum Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre auf 135 bis 140° erhitzt, so verschwindet er allmälig und der Inhalt der Röhre wird vollkommen klar und nimmt eine blafs-bräunliche Farbe an. Diese Umwandlung geht im Allgemeinen im Verlaufe von 2 bis 3 Stunden vor sich. Verdünnt man nach dem Oeffnen der Röhre den Inhalt derselben mit Wasser, so scheidet sich ein Oel aus; dieses hat man mit verdünnter Kalilösung gut zu waschen, um allen etwa vorhandenen Salicylwasserstoff zu beseitigen. Es wird dann gesammelt, in eine Retorte gebracht und der Destillation unterworfen. Zuerst gehen geringe Mengen Methyljodür und Wasser über, worauf das Thermometer rasch auf 238° C. steigt und das bis dahin noch Rückständige als ein fast farbloses Oel bei einer mit der eben angegebenen bis auf 2 oder 3° übereinstimmenden Temperatur übergeht. Dieses Product ist reiner Methylsalicylwasserstoff; zwei Verbrennungen ergaben Zahlen, welche der Formel H, $C_7H_4(CH_3)O_2$ = $C_8H_8O_2$ gut entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_8	96	70,59	70,45	70,58
H_8	8	5,88	6,11	6,15
O_2	32	23,53	—	—
	136	100,00.		

Die Bildung dieses Körpers läfst sich durch folgende Gleichung verdeutlichen :

$$\left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ Na \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + MeJ = \left(\begin{matrix} CO'', H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ Me \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) + NaJ.$$

Natriumsalicylwasserstoff (salicyligs. Natrium) — Methylsalicylwasserstoff.

Der Methylsalicylwasserstoff ist ein fast farbloses Oel, welches bei 238° siedet und nur einen sehr schwachen Geruch besitzt. Er ist specifisch schwerer als Wasser und unlöslich oder fast unlöslich in dieser Flüssigkeit. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt er nicht. Mit Natrium zusammengebracht entwickelt er Wasserstoff und scheint er eine neue Verbindung zu bilden.

Der Methylsalicylwasserstoff ist isomer mit dem Anisylwasserstoff, unterscheidet sich aber von diesem nach Siedepunkt und Geruch.

Verbindungen des Methylsalicylwasserstoffs mit zweifach-schwefligsauren Alkalien. — Der Methylsalicylwasserstoff ist ein Aldehyd und verbindet sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien. Schüttelt man ihn mit zweifach-schwefligsaurem Kalium, so erwärmt sich das Gemische und es bildet sich rasch eine schöne krystallinische Verbindung, welche leicht löslich in kaltem Wasser, schwierig löslich in kaltem aber löslicher in heifsem Alkohol ist, durch Erhitzen und auch durch Behandeln mit Kalilösung zersetzt wird, und brennend schmeckt. In einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium löst sich der Methylsalicylwasserstoff unter Wärmeentwickelung, und bei dem Stehen setzt die Lösung Krystalle der neuen Verbindung ab, welche sehr leicht löslich in Wasser ist; bei dem Verdampfen ihrer Lösung im leeren Raume bleibt sie als eine undeutlich krystallinische Masse zurück. Mischt man den Methylsalicylwasserstoff mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schweflig-

saurem Ammonium, so wird Wärme entwickelt und es entsteht eine klare syrupartige Flüssigkeit, welche sich im Verlaufe von 10 bis 12 Stunden mit schönen durchsichtigen, bis zu $^1/_2$ Zoll langen Prismen der neuen Verbindung erfüllt; diese sind stark glänzend und gleichen kleinen Krystallen von schwefelsaurem Natrium; diese Verbindung ist leicht löslich in kaltem Alkohol und in Wasser.

Einwirkung des Broms auf Methylsalicylwasserstoff. — Wenn Brom tropfenweise zu Methylsalicylwasserstoff gesetzt wird, so wird Wärme entwickelt und grofse Mengen Bromwasserstoffsäure entweichen. Wenn ein Ueberschufs von Brom zugesetzt worden ist und alle Einwirkung aufgehört hat, schüttelt man das Product gut mit Kalilösung, bis es frei von überschüssigem Brom ist; es bildet dann einen fast weifsen festen Körper. Wird dieser nach dem Waschen mit Wasser in siedendem Alkohol gelöst, so krystallisirt er aus dieser Lösung in schönen flachen schiefen Prismen, welche durch ein zweites Umkrystallisiren noch weiter gereinigt werden können. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel H, $C_7H_3Br(CH_3)O_2 = C_8H_7BrO_2$:

	berechnet		gefunden
C_8	96	44,65	44,60
H_7	7	3,25	3,58
Br	80	37,20	—
O_2	32	14,90	—
	215	100,00.	

Dieser Körper ist somit Methylsalicylwasserstoff, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Brom ersetzt ist. Ich schlage deshalb vor, ihn als *Methylbromosalicylwasserstoff* zu benennen. Diese Verbindung krystallisirt aus siedendem Alkohol in schönen flachen Prismen; sie schmilzt bei 113 bis 114,5°; sie ist schwierig löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

Einwirkung des Ammoniaks auf Methylsalicylwasserstoff. — Ein Gemische von Methylsalicylwasserstoff und alkoholischer Ammoniakflüssigkeit wird, wenn man es 24 Stunden lang stehen läfst, syrupdick und hinterläfst bei freiwilligem Verdunsten ein zähes Product. Dieses könnte wohl eine dem Hydrobenzamid entsprechende Substanz sein. Es ist mir nicht gelungen, es in krystallinischer Form zu erhalten *). Wenn man es einige Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt, so wird es zu einer organischen Base umgewandelt, welche mit Platinchlorid ein gelbes Salz bildet.

Einwirkung der Salpetersäure auf Methylsalicylwasserstoff. — Mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. gemischt löst sich der Methylsalicylwasserstoff zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche rasch ihre Farbe ändert und nach einigen Minuten eine kleine Menge rother Dämpfe entwickelt. Die Einwirkung beginnt dann ziemlich energisch und das Gemisch erwärmt sich dabei erheblich. Nach dem Erkalten scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches specifisch schwerer ist als Wasser. Dieser Körper scheint *Methylnitrosalicylwasserstoff* zu sein. — Mit einer neuen Menge Salpetersäure digerirt zersetzt sich diese Nitroverbindung unter Bildung einer festen Nitrosäure. Im reinen Zustand ist dieses Product blafsgelb gefärbt. Es ist löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung es bei dem Erkalten derselben krystallisirt; es löst sich auch leicht, unter Bildung von Salzen, in den Lösungen von kohlensaurem

*) Bei einem Versuch erhielt ich einen schönen durchsichtigen krystallinischen Körper, welcher 69,91 pC. Kohlenstoff und 7,51 pC. Wasserstoff enthielt. Ich habe ihn jedoch nicht wieder erhalten können. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei dem Erhitzen auf dem Wasserbad und wird bei dem Erkalten zu einem durchsichtigen Harze.

Natrium und kohlensaurem Kalium. Wahrscheinlich ist diese Substanz *Methylnitrosalicylsäure.*

Aethylsalicylwasserstoff.

Dieser Körper wird in ganz entsprechender Weise wie der Methylsalicylwasserstoff, nur unter Anwendung von Aethyljodür an der Stelle von Methyljodür und durch Aufsammeln der zwischen 246,5 und 249° übergehenden Portion, erhalten. Zwei Verbrennungen ergaben die Zusammensetzung dieser Verbindung der Formel $H, C_7H_4(C_2H_5)O_2 = C_9H_{10}O_2$ entsprechend :

	berechnet		gefunden	
C_9	108	72,00	71,83	71,85
H_{10}	10	6,66	6,75	6,77
O_2	32	21,34	—	—
	150	100,00.		

Die Bildung dieser Substanz ist der des Methylsalicylwasserstoffs entsprechend.

Der Aethylsalicylwasserstoff ist ein fast farbloses Oel, welches bei 247 bis 249° siedet. Er besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen, aber bei gewöhnlicher Temperatur nur schwachen Geruch. Er ist specifisch schwerer als Wasser und erstarrt in einer Kältemischung aus Eis und Salz nicht. Mit Alkohol und mit Aether ist er nach allen Verhältnissen mischbar, aber in Wasser ist er ganz oder nahezu unlöslich. Dem Salicylwasserstoff unähnlich verbindet er sich nicht mit Alkalien, obgleich er noch die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt.

Verbindungen des Aethylsalicylwasserstoffs mit zweifach-schwefligsauren Alkalien. — Mischt man eine gesättigte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium mit einem gleichen Volum Aethylsalicylwasserstoff, so scheint zuerst keine Veränderung stattzuhaben, aber wenn man einige

Minuten lang schüttelt, wird das Gemische fast zu einer starren krystallinischen Masse. Zur Reinigung dieses Productes läfst man das überschüssige zweifach-schwefligsaure Salz gut abtropfen und prefst dann die krystallinische Masse zwischen Fliefspapier, erst mit der Hand und dann in einer Schraubenpresse. Nach dem Trocknen derselben im leeren Raume löst man sie in warmem Alkohol und läfst die filtrirte Flüssigkeit freiwillig oder im leeren Raume verdunsten; so erhält man die Verbindung in seideartigen Nadeln. Aus Wasser über Schwefelsäure krystallisirt sie in schönen Prismen. Diese sind zuerst fast durchsichtig, aber allmälig werden sie undurchsichtig und verwittern sie an der Luft, in Folge des Austretens von Krystallwasser. Eine im leeren Raum über Schwefelsäure bis zum Constantbleiben des Gewichtes getrocknete Portion ergab 8,63 pC. Natrium; die Formel $C_9H_{10}O_2$, $HNaSO_3$ verlangt 9,05 pC. Natrium. — Auf 100° erhitzt zersetzt sich diese Verbindung, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich ölige Kügelchen von Aethylsalicylwasserstoff aus. Die Verbindung wird auch durch Chlorwasserstoffsäure und Kalihydrat zersetzt. Mit Wasser giebt sie eine schwach trübe Lösung, welche stark brennend schmeckt.

Wenn eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammonium mit Aethylsalicylwasserstoff geschüttelt wird, so erfolgt rasch Vereinigung und die sich bildende Verbindung scheidet sich als eine schön krystallinische Masse ab. Das überschüssige zweifach-schwefligsaure Ammonium läfst sich durch Auspressen zwischen Fliefspapier beseitigen. — Diese Verbindung ist etwas weniger löslich in Wasser als die vorhergehende mit zweifach-schwefligsaurem Natrium; sie ist auch ziemlich schwerlöslich in Alkohol. In Wasser gelöst scheint sie etwas Zersetzung zu erleiden, und im Wasserbad erhitzt erweicht sie und schwillt sie auf. Chlorwasserstoffsäure und auch Alkalien zersetzen sie. Sie kry-

stallisirt in durchsichtigen flachen Prismen mit rechtwinkeligen Begrenzungen an den Enden. Diese Krystalle sehen sehr schön aus, wenn man sie in einem mit Nicol'schen Prismen versehenen Mikroscope betrachtet.

Einwirkung von Brom auf Aethylsalicylwasserstoff. — Gegen Brom verhält sich der Aethylsalicylwasserstoff ganz in derselben Weise wie der Methylsalicylwasserstoff, unter Bildung eines schön krystallinischen Derivates. Dieses Product ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $H, C_7H_3Br(C_2H_5)O_2 = C_9H_9BrO_2$ entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_9	108	47,16	46,86	47,09
H_9	9	3,93	4,45	4,27
Br	80	34,93	—	—
O_2	32	13,98	—	—
	229	100,00.		

Ich schlage vor, diese Substanz als *Aethylbromosalicylwasserstoff* zu benennen. Sie krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol (in welchem sie sehr löslich ist) in wenig trüben, flachen schiefen Prismen. Sie ist nur wenig löslich in kaltem Alkohol. Erhitzt schmilzt sie zu einem farblosen Oel, und dieses erstarrt bei dem Erkalten zu einer schönen strahlig-krystallinischen Masse. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 67 bis 68°. Mit zweifach-schwefligsaurem Natrium bildet sie eine krystallinische Verbindung, welche durch Chlorwasserstoffsäure oder Alkalien leicht zersetzt wird.

Einwirkung des Ammoniaks auf Aethylsalicylwasserstoff. — Eine Lösung von Aethylsalicylwasserstoff in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit wird nach 3- bis 4stündigem Stehen trübe und scheidet allmälig ein zähes Oel aus. Dieses erleidet jedoch wiederum eine Veränderung und wird im Verlaufe von 10 bis 12 Stunden zu einem krystallinischen Körper umgewandelt. Umrühren beschleunigt die Umwandlung. Durch

Zerkleinern dieses Körpers und Auswaschen mit kaltem Alkohol wird er rein erhalten. In Sauerstoff verbrannt ergab er dann Zahlen, welche der Formel $C_{27}H_{30}N_2O_3$ entsprechen :

	berechnet		gefunden
C_{27}	324	75,34	75,23
H_{30}	30	6,97	7,28
N_2	28	6,51	—
O_3	48	11,18	—
	430	100,00.	

Für diese Substanz schlage ich die Bezeichnung *Hydroäthylsalicylamid* vor. Ihre Bildung läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$3\,C_9H_{10}O_2 + 2\,H_3N = C_{27}H_{30}N_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Aethylsalicylwasserstoff — Hydroäthylsalicylamid

Diese Substanz entspricht offenbar dem Hydrosalicylamid, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl ersetzt sind. — Das Hydroäthylsalicylamid ist schwierig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Alkohol, aus welcher Lösung es bei dem Abkühlen derselben in kleinen aber glänzenden schiefen Prismen krystallisirt; doch scheint jedesmal bei dem Umkrystallisiren ein Theil der Verbindung zersetzt zu werden. Im Wasserbad erhitzt schmilzt dieselbe zu einem farblosen Oel, welches bei dem Erkalten zu einer harzartigen Masse wird. Sie löst sich in Chlorwasserstoffsäure, ist aber ganz unlöslich in einer kalten Lösung von Kali- oder Natronhydrat.

Einwirkung der Hitze auf Hydroäthylsalicylamid. — Wird die eben besprochene Verbindung stark erhitzt, so erleidet sie eine vollständige Umwandlung, indem sie zu einer organischen Base wird, gerade so, wie das Hydroanisamid zu Anisin oder das Hydrobenzamid zu Amarin umgewandelt wird.

Eine Quantität Hydroäthylsalicylamid wurde in einer offenen Glasröhre im Oelbad auf 160 bis 165° erhitzt und diese Temperatur etwa 2 Stunden lang erhalten. Die Substanz schmolz zuerst zu einem farblosen Oel, nahm aber allmälig eine blafsbraune Färbung an, blieb jedoch vollkommen klar. Bei dem Erkalten erstarrte sie zu einer harzartigen Masse, welche in Alkohol aufgelöst wurde, der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert war. Die durch Abdampfen dieser Lösung zur Trockne erhaltene amorphe Masse war vollkommen löslich in siedendem Wasser, und bei dem Erkalten dieser Lösung schied sich eine beträchtliche Menge einer gummiartigen Substanz aus. Aus der Lösung dieses Productes in Wasser fällte Kalilösung eine neue Base als molkigen Niederschlag. Durch Umrühren mit einem Glasstab wurde derselbe zu einer zähen, zu Fäden ausziehbaren Masse. Bei dem Erkalten wurde dieselbe hart, blieb jedoch vollkommen amorph.

Ich schlage vor, diese Base *Aethylsalidin* zu nennen. Ihre Formel scheint genau dieselbe wie die des Hydroäthylsalicylamids zu sein, nämlich $C_{27}H_{30}N_2O_3$.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylsalidin ist eine vollkommen amorphe Substanz, leicht löslich in siedendem Wasser und sehr löslich in Alkohol. Seine Lösungen besitzen einen stark bitteren Geschmack.

Setzt man eine Lösung von Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylsalidin, so ensteht sofort ein Niederschlag, welcher bei dem Umrühren zu einer zähen Masse wird; aber bei Anwendung einer alkoholischen Lösung entsteht zunächst kein Niederschlag, wohl aber scheidet sich bei dem Umrühren eine kleine Menge des Platindoppelsalzes als krystallinisches Pulver aus, dessen Menge in dem Mafse zunimmt als der Alokohol verdampft. Als bestes Verfahren für die Darstellung dieses Doppelsalzes

habe ich befunden, eine, überschüssige Säure enthaltende alkoholische Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit einer Lösung von Platinchlorid zu mischen, welche letztere man vorher mit etwa ihrem doppelten Volum Alkohol versetzt hat, dann die Mischung in ein flaches Glasgefäfs zu giefsen und sie der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, wenn aller oder fast aller Alkohol verdampft ist; der dann gebildete Niederschlag wird mit Wasser gemischt, auf ein Filter gegeben, gut ausgewaschen und nun erst im leeren Raum und nachher bei 100° getrocknet. So wird diefs Platindoppelsalz als ein blafs-orangefarbenes, schwach-krystallinisches Pulver erhalten. Ein in dieser Art dargestelltes Präparat ergab 15,77 pC. Platin; die Formel $C_{27}H_{30}N_2O_8$, $HPtCl_3$ verlangt 15,513 pC.

Aethylsalidin bildet auch eine Verbindung mit Goldchlorid.

Einwirkung der Salpetersäure auf Aethylsalicylwasserstoff. — Mischt man den Aethylsalicylwasserstoff mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., so verändert er seine Farbe, und nach kurzer Zeit entwickeln sich rothe Dämpfe und die Einwirkung nimmt mehr und mehr an Heftigkeit zu. Auf Zusatz von Wasser zu diesem Gemische scheidet sich ein dunkelgelbes Oel aus, welches specifisch schwerer als Wasser ist. Dasselbe ist wohl Aethylnitrosalicylwasserstoff.

Wird dieses Nitroproduct mit concentrirter Sapetersäure digerirt, so entwickeln sich rothe Dämpfe in beträchtlicher Menge, und wenn man das Gemische in Wasser giefst, so wird ein krystallinischer Körper ausgeschieden, welcher eine neue Nitrosäure ist. Zur Reinigung desselben wird er in einer Lösung von kohlensaurem Natrium gelöst und die Flüssigkeit von unlöslichem Rückstand abfiltrirt; auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu dem Filtrat scheidet sich das neue Product aus, welches auf einem Filter gesammelt,

gewaschen, getrocknet und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt wird. Eine Verbrennung dieses Productes ergab Zahlen, welche der Formel $C_9H_9NO_5$ entsprechen :

	berechnet		gefunden
C_9	108	51,18	51,43
H_9	9	4,26	4,62
N	14	6,63	—
O_5	80	37,93	—
	211	100,00.	

Diese Formel ist die der *Aethylnitrosalicylsäure* :

$$C_9H_9NO_5 = C_7H_4(NO_2)(C_2H_5)O_3.$$

Die Bildung dieser Säure läfst sich leicht verstehen, wenn wir annehmen, dafs das erste Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Aethylsalicylwasserstoff eine Nitroverbindung ist; man hat dann :

$$C_7H_5(C_2H_5)O_2 + HNO_3 = C_7H_4(NO_2)(C_2H_5)O_2 + H_2O,$$
Aethylsalicylwasserstoff — Nitroäthylsalicylwasserstoff

und :

$$C_7H_4(NO_2)(C_2H_5)O_2 + O = C_7H_4(NO_2)(C_2H_5)O_3.$$
Aethylnitrosalicylsäure

Die zweite Phase dieser Reaction ist hier einfach als die der Oxydation betrachtet worden, und ist analog der Bildung der Essigsäure aus Aldehyd.

Diese Säure entspricht Gräbe's Aethylsalicylsäure, mit 1 Aeq. Wasserstoff durch NO_2 ersetzt.

Die Aethylnitrosalicylsäure krystallisirt aus Alkohol in breiten abgeplatteten Prismen von blafsgelber Farbe, und aus Wasser in kleinen aber glänzenden Prismen. Sie schmilzt bei 163°. Sie ist eine kräftige Säure und röthet Lackmus stark. Sie schmeckt gleichzeitig sauer und bitter. Ihr Silbersalz ist ein blafsgelber Niederschlag.

Werden Allyljodür und Natriumsalicylwasserstoff zusammmen mit Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so bilden sich Jodnatrium und ein öliges Product, wohl Allylsalicylwasserstoff.

Auch Amyljodür und Natriumsalicylwasserstoff geben, wenn mit Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt, ein neues Aldehyd, welches durch Vereinigung mit zweifach-schwefligsaurem Natrium und Zersetzung dieser Verbindung mittelst Kalihydrat gereinigt werden kann. Es ist ein sehr blafs-gelbes Oel, von amylartigem Geruch, und ohne Zweifel Amylsalicylwasserstoff. Seine Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natrium krystallisirt sehr schön in abgeplatteten Prismen; sie ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

Aus den vorstehenden Resultaten ergiebt sich, dafs, wenn der von mir als Alkohol-Wasserstoff im Salicylwasserstoff betrachtete Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt wird, diefs auf den Aldehyd-Character dieser Substanz in keiner Weise abändernd einwirkt.

Man könnte einwenden, dafs Ketone manchmal einzelne Eigenschaften der Aldehyde besitzen, und dafs also die hier beschriebenen neuen Verbindungen der ersteren Klasse angehören können. Dafs diefs jedoch nicht der Fall ist, zeigt die Bildung der Aethylnitrosalicylsäure.

Behandelt man die Aldehyde der aromatischen Reihe mit Ammoniak, so bildet sich eine merkwürdige Klasse von Verbindungen, für welche das Hydrobenzamid als Typus genommen werden kann. Diese Substanzen besitzen Nichts mehr von den Aldehyd-Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen, von welchen sie sich ableiten. Sie repräsentiren 2 Aeq. Ammoniak, in welchen die ganze Menge des Wasser-

stoffs durch 3 zweiatomige *) Radicale ersetzt ist, welche aus den Resten der Aldehyde bestehen, aus denen sie gebildet wurden. Diefs läfst sich besser aus der folgenden Gleichung ersehen, welche für die Bildung des Hydrobenzamids gilt :

$$3\begin{pmatrix}CO, H \\ C_6H_5\end{pmatrix} + 2\,H_3N = \left.\begin{matrix}\begin{pmatrix}C, H \\ C_6H_5\end{pmatrix}'' \\ \begin{pmatrix}C, H \\ C_6H_5\end{pmatrix}'' \\ \begin{pmatrix}C, H \\ C_6H_5\end{pmatrix}''\end{matrix}\right\} N_2 + 3\,H_2O.$$

Diese Producte verbinden sich nicht mit Alkalien, da sie in den kalten wässerigen Lösungen derselben unlöslich sind; sie bilden auch keine metallhaltigen Substitutionsproducte, da sie ihrer Constitution nach keinen ersetzbaren

---

*) Diefs scheint nach den interessanten Versuchen von Hugo Schiff der Fall zu sein, welcher findet, dafs das Bittermandelöl mit Toluylen-Diamin eine mit dem Hydrobenzamid isomere Substanz giebt; diese bezeichnet er als Toluylen-Dibenzylen-Diamin und legt ihr die folgende Constitution bei :

$$\left.\begin{matrix}\alpha\; C_7H_6 \\ \beta\; C_7H_6 \\ \beta\; C_7H_6\end{matrix}\right\} N_2.$$

$\beta\, C_7H_6$ bedeutet hier offenbar denselben Rest aus dem Benzoylwasserstoff, welcher auch im Hydrobenzamid enthalten ist, und diese neue Substanz wird, wenn während einiger Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, verändert und in dieselbe Substanz umgewandelt, zu welcher auch das Hydrobenzamid bei ähnlicher Behandlung wird, nämlich zu *Amarin*, woraus wohl, wie ich glaube, hervorgeht, dafs der in diesen beiden Substanzen enthaltene Rest aus dem Benzoylwasserstoff mit dem zweiatomigen Toluylen isomer ist, und bei dem Erhitzen seine Bestandtheile inniger vereinigt und so zu dem stabileren Radical Toluylen umgewandelt werden. Hugo Schiff betrachtet ihn offenbar als *Benzylen*. Diefs scheint mir kaum wahrscheinlich, wenn wir in Betracht ziehen, mit welcher Leichtigkeit das Hydrobenzamid bei der Behandlung mit Säuren Benzoylwasserstoff giebt; für das Benzylen dürfte zu erwarten sein, dafs es ein zu beständiger Körper sei, als dafs es diese Umwandlung zulasse.

Wasserstoff enthalten. Doch giebt es hier Eine merkwürdige Ausnahme von dieser Regel, und diese zeigt sich bei dem von dem Salicylwasserstoff sich ableitenden *Hydrosalicylamid.* Dieser Körper löst sich leicht in Lösungen der Alkalien und bildet auch Kupfer, Eisen und andere Metalle enthaltende Derivate, deren Zusammensetzung zeigt, dafs das Hydrosalicylamid *drei* Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält. Das Kupfer und Cuprammonium enthaltende Derivat hat die folgende Zusammensetzung *) :

$$C_{21}H_{15}Cu_2(NH_3Cu)N_2O_3.$$

Es bietet Interesse zu finden, dafs diese Eigenthümlichkeit in den Eigenschaften des Hydrosalicylamids ganz nothwendig da sein mufs, wenn der Salicylwasserstoff die von mir ihm zugeschriebenen zweierlei Eigenschaften wirklich besitzt, und zwar bis auf die Zahl der ersetzbaren Wasserstoffäquivalente. Die folgende Gleichung wird diefs zeigen :

$$\underset{\text{Salicylwasserstoff}}{3\begin{pmatrix} CO, H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{pmatrix}} + 2\,H_3N = \underset{\text{Hydrosalicylamid.}}{\left.\begin{matrix} \begin{pmatrix} C, H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{pmatrix}'' \\ \begin{pmatrix} C, H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{pmatrix}'' \\ \begin{pmatrix} C, H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{pmatrix}'' \end{matrix}\right\} N_2} + 3\,H_2O$$

Den metallhaltigen Derivaten würde folgende Formel zukommen :

$$\left.\begin{matrix} \begin{pmatrix} C, H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ M \end{matrix}\right\} O \end{pmatrix}'' \\ \begin{pmatrix} C, H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ M \end{matrix}\right\} O \end{pmatrix}'' \\ \begin{pmatrix} C, H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ M \end{matrix}\right\} O \end{pmatrix}'' \end{matrix}\right\} N_2.$$

*) Das alte Aequivalent des Kupfers, nämlich 32, ist der Einfachheit wegen beibehalten worden.

Diese characteristische Verschiedenheit in den Eigenschaften des Hydrosalicylamids scheint mir klarer als irgend eine andere uns bekannte Thatsache den zweifachen Character des Aldehyds, von welchem es sich ableitet, darzuthun, sofern bei seiner Bildung die Aldehyd-Natur des Salicylwasserstoffs zerstört wird, aber die Eigenschaften desselben, soweit sie die eines Alkohols oder Hydrates sind, noch bleiben.

Die Bemerkung mag noch am Platze sein, dafs das in dieser Abhandlung beschriebene Hydroäthylsalicylamid sich nicht in Alkalien löst und keine metallischen Substitutions-Derivate bildet. Diese Thatsachen sind ganz in Uebereinstimmung mit der vorhergehenden theoretischen Auffassung. Die Bildung der genannten Verbindung läfst sich in folgender Weise ausdrücken :

$$3\left(\begin{matrix}CO, H \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ Ae\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right) + 2\,H_3N = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C, H \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ Ae\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)'' \\ \left(\begin{matrix}C, H \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ Ae\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)'' \\ \left(\begin{matrix}C, H \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ Ae\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)''\end{matrix}\right\}N_2 + 3\,H_2O,$$

und man ersieht dann, dafs der Alkohol-Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist.

Der Methylsalicylwasserstoff und der Aethylsalicylwasserstoff sind die der Methylsalicylsäure und der Aethylsalicylsäure entsprechenden Aldehyde :

$\left(\begin{matrix}CO, H \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ Me\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)$	$\left(\begin{matrix}CO, HO \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ Me\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)$
Methylsalicylwasserstoff	Methylsalicylsäure.
$\left(\begin{matrix}CO, H \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ Ae\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)$	$\left(\begin{matrix}CO, HO \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ Ae\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)$
Aethylsalicylwasserstoff	Aethylsalicylsäure.

Die neuen Verbindungen, deren Analyse und Beschreibung in der vorliegenden Abhandlung mitgetheilt wurde, sind :

Methylsalicylwasserstoff	$C_8H_8O_2$
Methylbromosalicylwasserstoff	$C_8H_7BrO_2$
Aethylsalicylwasserstoff	$C_9H_{10}O_2$
Verb. desselben mit 2 f.-schwefligs. Natrium	$C_9H_{10}O_2$, $HNaSO_3$
Aethylbromosalicylwasserstoff	$C_9H_9BrO_2$
Hydroäthylsalicylamid	$C_{27}H_{30}N_2O_3$
Platindoppelsalz des Aethylsalidins	$C_{27}H_{30}N_2O_3$, $HPtCl_3$
Aethylnitrosalicylsäure	$C_9H_9(NO_2)O_3$.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

49) Ueber einige Derivate des Benzols und Toluols;

von *Robert Otto.*

Im Folgenden beschreibe ich nachträglich einige Versuche, die gröfstentheils bei Gelegenheit früherer Untersuchungen, oder im Anschlufs an dieselben angestellt worden sind, aber zur Zeit der Veröffentlichung derselben noch nicht vollendet waren.

Benzolschweflige Säure.

Wie ich gemeinschaftlich mit v. Gruber gefunden habe, spaltet sich die toluolschweflige Säure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf beiläufig 130° in Toluolschwefelsäure und das von Märker zuerst dargestellte und beschriebene Oxybenzylbisulfür *).

*) S. 12 ff. dieses Bandes der Annalen.

Ebenso verhält sich die homologe benzolschweflige Säure.

Die benzolschweflige Säure wurde mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden auf 130° erhitzt. Die Röhren enthielten wie bei der toluolschwefligen Säure eine Krystallmasse K und eine darüber stehende fast farblose Flüssigkeit F.

Die Krystallmasse K durch Waschen mit kohlensaurem Natrium von anhängender Säure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt, gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei ihrer Analyse folgende Resultate :

I. 0,2020 Grm. gaben 0,421 CO_2 und 0,0845 H_2O.

II. 0,2560 „ „ 0,5375 CO_2 und 0,0975 H_2O.

	Berechnet nach Formel $C_{12}H_{10}S_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	144	57,6	56,8	57,2
H_{10}	10	4,0	4,6	4,2
S_2	64	25,6	—	—
O_2	32	12,8	—	—
	250	100,0.		

Die Verbindung, welche man Oxyphenylbisulfür nennen kann, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, heifsem Benzol und Alkohol; aus letzterem krystallisirt sie bei freiwilliger Verdunstung desselben in schönen langen glänzenden 4seitigen Nadeln, die bei 36° schmelzen. Sie bleibt, wenn sie sich in der Wärme ölförmig aus einer Lösung abgeschieden hat, oft tagelang flüssig.

Die saure Flüssigkeit, F, enthielt Sulfobenzolsäure. Aus ihr wurde durch Sättigen mit kohlensaurem Baryum das Baryumsalz dargestellt.

0,220 Grm. des durch Umkrystallisiren gereinigten, bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1140 $SBaO_4$ = 30,5 pC. Ba.

$C_{12}H_{10}BaS_2O_6$ verlangt 30,4 pC. Ba.

Das aus diesem Baryumsalz durch genaues Ausfällen mit kohlensaurem Natrium dargestellte Natriumsalz enthielt bei 120° getrocknet 12,5 pC. Na.

0,197 Grm. Salz gaben 0,076 SNa_2O_4. Die Formel des sulfobenzolsauren Natriums, $C_6H_5NaSO_3$, enthält 12,7 pC. Na.

Die benzolschweflige Säure spaltet sich also, analog der toluolschwefligen Säure, nach folgender Gleichung :

$$3\,C_6H_6SO_2 = \underset{\text{Oxyphenyl-bisulfür}}{C_{12}H_{10}S_2O_2} + \underset{\text{Benzolschwefelsäure.}}{C_6H_6SO_3} + H_2O.$$

Erhitzte man die Röhren mit der benzolschwefligen Säure stärker, als 130°, so traten, wahrscheinlich in Folge secundärer Zersetzung, Benzol und SO_2 in kleinen Mengen auf.

Sulfobenzid und Sulfobenzolsäure erlitten beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 160° keine Veränderung.

Diese Versuche habe ich gemeinschaftlich mit v. Gruber ausgeführt.

Wie das Oxybenzylbisulfür in Berührung mit einem Gemische von Zink und Schwefelsäure in Metabenzylsulfhydrat übergeführt wird, so liefert das Oxyphenylbisulfür dabei mit Leichtigkeit Phenylsulfhydrat nach der Gleichung :

$$C_{12}H_{10}S_2O_2 + 6\,H = 2\,H_2O + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S$$

Das Phenylsulfhydrat konnte leicht an seinem eigenthümlichen durchdringenden Geruche und seiner characteristischen und empfindlichen Bleireaction erkannt werden.

Einwirkung von Brom. Durch Einwirkung von Brom auf Oxybenzylbisulfür entstand Monobromoxybenzylbisulfür : $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$ *). Auch das Oxyphenylbisulfür giebt mit Brom behandelt ein Substitutionsproduct, das Monobromoxyphenylbisulfür. Oxyphenylbisulfür wurde mit Wasser übergossen

---

*) Diese Annalen a. a. O.

und so lange Brom hinzugefügt, welches unter Wärmeentwickelung aufgenommen wurde, bis auch nach längerem Stehen in gelinder Wärme noch freies Brom vorhanden war. Das Sulfür war in ein ölförmiges Product umgewandelt, welches zu seiner Reinigung mit Wasser gewaschen, in *reinem* Aether gelöst und im Vacuo neben Schwefelsäure und Kalistückchen getrocknet wurde. Es stellte ein dickflüssiges gelbliches, in Wasser nicht, leicht in Benzol und Aether lösliches Liquidum dar, welches einen eigenthümlichen, an Sulfobenzolchlorür erinnernden Geruch besafs.

0,510 Grm. desselben gaben 0,3150 AgBr = 26,3 pC. Br. Die Formel $C_{12}H_9BrS_2O_2$ verlangt 24,3 pC. Br.

Den um 2 pC. zu hohen Bromgehalt schiebe ich auf die unvollkommene Reinigungsmethode des Bromürs.

In heifsem concentrirtem wässerigem Ammoniak löste sich dasselbe bis auf einen geringen Antheil (R) leicht auf. In der wässerigen Lösung (L) war aufser Bromammonium Sulfobenzolamid enthalten. Dieses schied sich beim Erkalten derselben fast vollständig aus und wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollends gereinigt. Es schmolz dann bei 148 bis 149° und enthielt 8,3 pC. N. Sulfobenzolamid $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ verlangt 8,8 pC. N.

Der in Ammoniak unlösliche Antheil (R) bestand aus Phenylbisulfür; dieses wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist aus demselben rein dargestellt und an seinen Eigenschaften — seinem eigenthümlichen Geruche, seinem bei 62° liegenden Schmelzpunkte, seiner Krystallform — leicht als solches erkannt. Mit Zink und Schwefelsäure gab es augenblicklich Phenylsulfhydrat. Wegen der geringen Menge, in welcher das Phenylbisulfür auftrat, scheint es mir unwahrscheinlich, dafs dasselbe ein Hauptzersetzungsproduct

des Bromürs ist; wäre es dieses, so liefse sich seine Entstehung neben dem Amid durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$2\,C_{12}H_9BrS_2O_2 + 2\,NH_3 = 2\,HBr + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die Entstehung des Sulfobenzolamids *allein* läfst sich durch eine einfache Reaction nicht erklären. Ob bei der Zersetzung des Bromürs durch Ammoniak, wie ich auch bei dem Bromoxybenzylbisulfür vermuthungsweise ausgesprochen habe, *erst* das Amid der *benzolschwefligen* Säure sich bildet und aus diesem erst durch Aufnahme von Sauerstoff das Amid der *Benzolschwefelsäure* entsteht, wage ich noch nicht endgültig zu entscheiden. Nach einem neuerdings mit einer Portion Monobromoxybenzylbisulfür, dessen Schmelzpunkt, was in der vorigen Abhandlung zu erwähnen vergessen ist, bei 89 bis 90^0 liegt, angestellten Versuche, bei welchem ich eine etwaige Einwirkung von Sauerstoff möglichst zu verhüten suchte, scheint es sogar, als ob von *vornherein* Sulfotoluolamid auftritt, aber in der ammoniakalischen Lösung neben diesem noch ein anderer Körper enthalten sei. Wenigstens ist es mir gelungen, aus der Mutterlauge des Sulfotoluolamids durch Salzsäure eine kleine Menge eines bei ungefähr 130 bis 132^0 schmelzenden, aus heifsem Wasser in kleinen Blättchen krystallisirenden Körpers abzuscheiden. Auch Metabenzylbisulfür habe ich unter den Zersetzungsproducten beobachtet, aber ebenfalls nur in sehr geringer Menge.

Diese Notizen mögen bei späteren Versuchen, zu welchen mir leider augenblicklich das Material nicht zu Gebote steht, als Fingerzeig benutzt werden.

Sulfobenzolchlorür. — Es ist, meines Wissens, noch nicht bekannt, dafs das Sulfobenzolchlorür bei niedriger Tempera-

tur krystallisirt. Als dasselbe in einem verschlossenen Gefäfse wenige Grade über 0° längere Zeit ruhig aufbewahrt worden war, hatten sich in demselben ganz regelmäfsige rhombische Krystalle gebildet, welche die Dimensionen eines mäfsig grofsen Hühnereies besafsen, aber bei Zimmertemperatur schon wieder schmolzen. Mir ist aufser der Salicylsäure und dem Sulfobenzid kaum ein organischer Körper bekannt, welcher so mächtige isolirte Krystalle zu liefern im Stande ist.

Verhalten der benzolschwefligen Säure beim Erhitzen mit Kaliumhydrat. — Wie ich nachgewiesen habe, zerfällt die toluolschweflige Säure beim Erhitzen mit Kaliumhydrat in Toluol und schweflige Säure *). In analoger Weise spaltet sich die benzolschweflige Säure in Benzol und schweflige Säure nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO\\Ka\end{matrix}\right\}O + KaHO = C_6H_6 + SKa_2O_3$$

Ein Molecul trockenes benzolschwefligsaures Kalium wurde in einer Retorte mit etwas mehr als dem gleichen Mol. Kaliumhydrat auf 250 bis 300° erwärmt; die Masse ward dabei taigig und es destillirte eine reichliche Menge einer klaren Flüssigkeit über, welche bei ihrer Rectification so gut wie vollständig zwischen 80° und 82° überging, und an ihren Eigenschaften leicht als Benzol erkannt werden konnte. Im Retortenrückstande war schwefligsaures Natrium enthalten.

Verhalten der benzolschwefligen Säure gegen Chlor. — Bekanntlich entsteht aus der toluolschwefligen Säure durch Einwirkung von Chlor Sulfotoluolchlorür, welches mit dem aus PCl_5 und sulfotoluolsaurem Natrium entstehenden Chlorür identisch ist; um zu sehen, ob auch das aus Cl und benzolschwefliger Säure sich bildende Sulfobenzolchlorür mit dem

---

*) Diese Annalen a. a. O.

gewöhnlichen Sulfobenzolchlorür identisch sei, habe ich es aus benzolschwefliger Säure dargestellt. Uebergiefst man diese mit Wasser und leitet unter gelindem Erwärmen in die Flüssigkeit Chlor ein, so schmilzt die Säure bald und wird in Sulfobenzolchlorür übergeführt :

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ H \end{matrix}\right\}O + Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + HCl.$$

Dieses Chlorür gleicht in seinen Eigenschaften dem durch Einwirkung von PCl_5 aus sulfobenzolsaurem Salze entstehenden vollständig. Durch Kochen desselben mit Kaliumhydrat entstand sulfobenzolsaures Salz, welches mit dem gewöhnlichen in Krystallform und Krystallwassergehalt übereinstimmte.

Chlorbenzolschweflige Säure.

Verhalten der chlorbenzolschwefligen Säure beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre. — Die chlorbenzolschweflige Säure verhält sich dabei der benzolschwefligen Säure vollkommen analog. Sie spaltet sich bei beiläufig 130 bis 140° in Chlorbenzolschwefelsäure und Oxychlorphenylbisulfür nach der Gleichung :

$$3\left.\begin{matrix} C_6H_4ClSO \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_6H_4ClSO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O + C_{12}H_8Cl_2S_2O_2 + H_2O.$$

Das durch Behandlung mit kohlensaurem Natrium von etwa beigemengter unzersetzter chlorbenzolschwefliger Säure gereinigte und aus heifsem absolutem Alkohol umkrystallisirte Oxychlorphenylbisulfür bildete kleine, solide, glasglänzende, schwach gelblich gefärbte, vierseitige rhombische Säulen, die in Wasser und Alkalien unlöslich sind, sich leicht in Aether, Benzol und heifsem Weingeist lösen. Von Nordhäuser Schwefelsäure werden sie in gelinder Wärme gelöst; es entsteht eine schöne indigblau gefärbte Flüssigkeit, welche in der Wärme einen eigenthümlichen Geruch ausstöfst und

bei Wasserzusatz wieder entfärbt wird. Mit Zink und Schwefelsäure geben sie Chlorphenylsulfhydrat. Schmelzpunkt 136 bis 138°.

0,3055 Grm. gaben 0,2840 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	45,1	—
H_8	8	2,5	—
Cl_2	71	22,2	23,0
S_2	64	20,1	—
O_2	32	10,1	—
	319	100,0.	

Aus der die Chlorbenzolschwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit wurde durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryum u. s. w. das chlorbenzolschwefelsaure Baryum dargestellt :

0,2975 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,1365 $S\overset{''}{Ba}O_4$ = 26,9 pC. Ba.

$(C_6H_4Cl)_2Ba(SO_3)_2$ verlangt 26,4 pC. Ba.

Sulfochlorbenzolbromür $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Br\end{matrix}\right\}$, durch Einwirkung von Brom auf unter Wasser befindliche chlorbenzolschweflige Säure dargestellt, schied sich aus seiner Lösung in reinem Aether beim Verdunsten desselben Anfangs ölförmig ab, erstarrte nach und nach zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die bei 52 bis 53° schmolz und von Kalilauge rasch unter Bildung von sulfochlorbenzolsaurem Salz und KaBr zersetzt wurde.

Sulfochlorbenzolsäure.

Ich habe versucht, durch Einwirkung von Sulfochlorbenzolchlorür auf trockenes sulfochlorbenzolsaures Natrium ein Anhydrid der Sulfochlorbenzolsäure darzustellen. Das Chlorür wurde mit dem Salz 6 Stunden lang im Kochsalzbade erhitzt, es fand aber keine Einwirkung statt. Aether

zog aus dem Gemenge unzersetztes Sulfochlorbenzolchlorür aus und hinterliefs sulfochlorbenzolsaures Natrium. Auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120° reagirten beide Körper nicht auf einander.

Gleiche negative Resultate wurden bei dem Versuche der Darstellung eines Sulfotoluolsäureanhydrids unter denselben Bedingungen erhalten. Vielleicht gelingt der Versuch, wenn statt der Natriumsalze Silbersalze angewandt werden.

Auch Gerhardt und Chancel *) konnten aus Sulfobenzolchlorür und sulfobenzolsaurem Natrium kein Anhydrid darstellen.

Verhalten der Sulfochlorbenzolsäure gegen schmelzendes Kaliumhydrat. — Da sulfobenzolsaures Kalium bekanntlich durch schmelzendes Kaliumhydrat in Phenol und schwefligsaures Alkali zerfällt, so hoffte ich aus sulfochlorbenzolsaurem Natrium bei gleicher Behandlung Chlorphenol zu erhalten; es wäre interessant gewesen, dieses mit dem neuerdings von Ed. Dubois **) durch Einwirkung von Sulfurylchlorür auf Phenol gewonnenen zu vergleichen. Sulfochlorbenzolsaures Kalium wurde mit etwas mehr als dem gleichen Molecule Kaliumhydrat auf ungefähr 350° 1 bis 2 Stunden erhitzt; es waren erst Spuren von schwefligsaurem Salz gebildet und aus der mit Schwefelsäure übersättigten wässerigen Lösung konnten durch Aether ebenfalls nur Spuren einer organischen Substanz ausgezogen werden. Es wurde nun eine neue Menge sulfochlorbenzolsauren Salzes mit Kaliumhydrat in einem Luftbade so stark erhitzt, bis das Gemisch taigig ward und unter Aufblähen sich zu zersetzen begann; dann wurde die Masse in Wasser geworfen, mit Schwefelsäure über-

*) Diese Annalen LXXXVII, 299.

**) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, II, 705.

sättigt, wobei sich viel schweflige Säure entwickelte und eine durch Kohle fast schwarz gefärbte harzige Masse abgeschieden wurde. Aus dieser wurden durch Aether oder Weingeist nur Spuren humusartiger Producte ausgezogen. Die Zersetzung des sulfochlorbenzolsauren Salzes scheint hiernach erst bei einer Temperatur stattzufinden, bei welcher das Monochlorphenol sogleich wieder zerstört wird.

Sulfochlorbenzolsaure Salze. — Es ist neuerdings fast gleichzeitig mit meiner gemeinschaftlich mit L. Brunner veröffentlichten Untersuchung über Sulfochlorbenzolsäure *) von Glutz eine Arbeit über denselben Gegenstand publicirt worden **). Glutz stellte seine Sulfochlorbenzolsäure aus Chlorbenzol dar, welches er durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid aus Phenol gewann, während das von uns benutzte Chlorbenzol durch Einwirkung von Chlor oder Phosphorsuperchlorid aus Sulfobenzid dargestellt war.

Die Angaben, welche von uns in Betreff der Krystallformen der einzelnen Salze gemacht worden sind, stimmen fast wörtlich überein; jedoch finden zwischen dem Krystallwassergehalt einige Abweichungen statt. Da es mir von Wichtigkeit schien, zu entscheiden, dafs die aus den auf verschiedenem Wege dargestellten Chlorbenzolen erhaltenen Sulfochlorbenzolsäuren völlig identisch sind, so habe ich mir die Mühe genommen, die abweichenden Salze nochmals und zwar genau nach Glutz' Vorschrift darzustellen und theilweise zu analysiren, wobei ich dann, was zu erwarten stand, zu völlig übereinstimmenden Resultaten gelangte.

---

*) Ueber Sulfochlorbenzolsäure und einige Derivate derselben. Diese Annalen CXLIII, 100.

**) Ueber Phenylsäure und einige Abkömmlinge derselben. Diese Annalen CXLIII, 181.

Natriumsalz nach Glutz : $C_6H_4ClNaSO_3 + H_2O$;
„ „ mir : $3\,C_6H_4ClNaSO_3 + 2\,H_2O$.

Das von mir analysirte Salz war aus absolutem Alkohol, das Präparat von Glutz aus Wasser krystallisirt. Ich habe eine Menge sulfochlorbenzolsauren Natriums ebenfalls aus Wasser krystallisiren lassen.

1,1805 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0945 = 7,6 pC. H_2O. Die Formel $C_6H_4ClNaSO_3 + H_2O$ verlangt 7,74 pC. H_2O.

Baryumsalz nach Glutz : $(C_6H_4Cl)_2\overset{''}{Ba}(SO_3)_2 + 2\,H_2O$,
„ „ mir : $(C_6H_4Cl)_2Ba(SO_3)_2 + H_2O$.

Glutz hatte sein Präparat zwischen Fliefspapier getrocknet; das meinige war an der Luft getrocknet, wobei es, wie ich gefunden habe, verwittert.

Bleisalz nach Glutz : $(C_6H_4Cl)_2\overset{''}{Pb}(SO_3)_2 + 2\,H_2O$,
„ „ mir : $(C_6H_4Cl)_2\overset{''}{Pb}(SO_3)_2 + H_2O$.

Mein Salz war über Schwefelsäure getrocknet, wobei es, wie ich durch einen besonderen Versuch constatirt habe, Wasser verliert; das von Glutz analysirte Salz war an der Luft getrocknet.

0,2267 Grm. zwischen Papier und dann 6 Stunden an der Luft getrocknet, verloren bei 140° 0,0135 = 6 pC. H_2O. Die Formel $(C_6H_4Cl)_2Pb(SO_3)_2 + 2\,H_2O$ verlangt 5,8 pC. H_2O.

Das Salz verwittert übrigens an der Luft; denn nachdem dasselbe Salz 14 Tage an der Luft gelegen hatte, enthielt es nach zwei übereinstimmenden Bestimmungen nur noch im Mittel 4,4 pC. H_2O, welche Zahl für die Formel $2[(C_6H_4Cl)_2Pb(SO_3)_2] + 3\,H_2O$ stimmt, welche genau 4,4 pC. H_2O verlangt.

Kupfersalz nach Glutz, welcher lufttrockenes Salz anwandte, $(C_6H_4Cl)_2\overset{''}{Cu}(SO_3)_2 + 5\,H_2O$, nach mir $2[(C_6H_4Cl)_2Cu(SO_3)_2] + 5\,H_2O$. Mein Salz war über Schwefelsäure getrocknet, wobei es einen Theil seines Wassers verliert.

An der gleichen Zusammensetzung beider Salzreihen kann demnach füglich nicht gezweifelt werden. Dafs man es mit völlig identischen Derivaten zu thun hat, geht aufserdem aus Folgendem hervor:

1) ich habe aus Chlorbenzol, welches aus Phenol erhalten war, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid Bichlorsulfobenzid dargestellt. Der Schmelzpunkt, die Eigenschaften u. s. w. identificirten dasselbe mit dem früher von mir *) aus Benzol erhaltenen Chlorsubstitut;

2) ich habe aus Sulfochlorbenzolsäure aus Phenol Sulfochlorbenzolchlorür dargestellt und endlich dieses in chlorbenzolschweflige Säure übergeführt; beide Präparate waren identisch mit den aus Benzol abstammenden gleichen Verbindungen **).

Chlorbenzol aus Phenol. — Ich habe, wie Glutz, das Chlorbenzol durch Einwirkung von gleichen Moleculen Phosphorchlorid und Phenol dargestellt. Beide wurden im Wasserbade mehrere Stunden erwärmt, dann aus dem zwischen 115 und 150° über freiem Feuer Ueberdestillirenden ***) das Chlorbenzol gewonnen. Die Ausbeute ist *sehr* gering. Der Retortenrückstand besteht aus Phosphorsäure-Phenyläther. Dafs dieser sich nicht ohne bedeutende Zersetzung, unter Freiwerden von Phenol, destilliren läfst, kann ich bestätigen.

Ebenfalls ist es mir aufgefallen, dafs bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phenol verhältnifsmäfsig kleine Mengen von Phosphoroxychlorid entstehen, was auch ich darauf schiebe, dafs dieses sich mit dem unzersetzten Phenol zu Salzsäure

---

*) Diese Annalen CXLV, 28.

**) Diese Annalen CXLIII, 100.

***) In Glutz' Abhandlung steht 215 und 250°. Wohl ein Schreib- oder Druckfehler.

und Phosphorsäure-Phenyläther umsetzt, wofür auch die beträchtliche Menge dieses Productes, welche bei der Reaction entsteht, sprechen dürfte.

Riche *) empfiehlt zur Darstellung des Chlorbenzols 1 Th. PCl_5 auf 2 Th. Phenol einwirken zu lassen, was ungefähr auf 1 Mol. Phenol 2 Mol. PCl_5 ausmachen würde **).

Phenylbisulfür. — Ich habe, wie C. Gilbert Wheeler ***), ebenfalls gefunden, dafs das Phenylbisulfür $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$ sich direct mit Brom vereinigt. Das entstehende Product besitzt die Zusammensetzung C_6H_5SBr, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol; es bleibt aus der ätherischen Lösung Anfangs ölförmig zurück, erstarrt jedoch nach und nach zu kleinen glänzenden Blättchen, die einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besitzen. Ich habe die Absicht, sein Verhalten gegen Ammoniak und Kali näher zu studiren.

Durch Einwirkung von Kali könnte aus dem Bromür möglicherweise Oxyphenylsulfhydrat entstehen :

$$C_6H_5BrS + H_2O = HBr + C_6H_6SO,$$

ein Körper, welcher sich von der benzolschwefligen Säure nur durch einen Mindergehalt von einem Atom O unterscheidet.

Greifswald am 14. Sept. 1867.

---

*) Diese Annalen CXXI, 357.

**) Die Angabe beruht vielleicht ebenfalls auf einem Irrthum.

***) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, III, 476.

50) Ueber einige Verbindungen der Toluolgruppe;

von *H. Limpricht* und *H. Schwanert.*

Erste Abhandlung.

Von dem Toluol, $\Theta_7H_8 = \Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\\H\\H\end{smallmatrix}$, leitet sich durch Aenderung des Radicals ΘH_3 eine grofse Anzahl der am Genauesten gekannten aromatischen Verbindungen ab, z. B. der Benzylalkohol, $\Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\Theta\\H\\H\end{smallmatrix}$, aus dem durch Wegnahme von 2 At. H der Benzaldehyd, $\Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\Theta\\|\\|\end{smallmatrix}$, entsteht, der durch directe Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure, $\Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\Theta\\\Theta\end{smallmatrix}$, übergeht. Indem 2 Mol. Toluol je 1 At. H verlieren und sich an einander lagern, entsteht das Dibenzyl, $\Theta_{14}H_{14} = \begin{matrix}\Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\\ |\\ \Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\end{matrix}$; denken wir uns auf gleiche Weise 2 Mol. Benzylalkohol mit einander vereinigt, so erhalten wir die Verbindung

$$\Theta_{14}H_{14}\Theta_2 = \begin{matrix}\Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\Theta\\H\end{smallmatrix}\\ |\\ \Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\\H\Theta\end{smallmatrix}\end{matrix},$$

einen Alkohol, der schon von mehreren Chemikern beobachtet ist. Wie der Benzylalkohol durch Oxydation 2 At. H verliert, so auch dieser Alkohol, welcher dadurch in Benzoïn, $\Theta_{14}H_{12}\Theta_2 = \begin{matrix}\Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}H\Theta\\|\end{smallmatrix}\\ |\\ \Theta_6H_5 - \Theta\begin{smallmatrix}|\\H\Theta\end{smallmatrix}\end{matrix}$, verwandelt wird, das bekanntlich auch durch directe Vereinigung von 2 Mol. Benzaldehyd dargestellt werden kann.

Ist die Annahme richtig, dafs die Verbindung $\Theta_{14}H_{14}\Theta_2$ ein Alkohol ist, so müssen die von ihm derivirenden Verbindungen folgende Zusammensetzung haben :

$$\text{Alkohol} = C_{14}H_{14}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 - C^{HO}_{H} \\ \quad\quad\quad\ \,| \\ C_6H_5 - C^{H}_{HO} \end{array}$$

$$\text{Aether} = C_{14}H_{12}O = \begin{array}{l} C_6H_5 - C^{H} \\ \quad\quad\quad\ \,|\,O \\ C_6H_5 - C_{H} \end{array}$$

$$\text{Essigäther} = C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 - C^{HO}_{C_2H_3O} \\ \quad\quad\quad\ \,| \\ C_6H_5 - C^{C_2H_3O}_{HO} \end{array}$$

$$\text{Bromür} = C_{14}H_{12}Br_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 - C^{H}_{Br} \\ \quad\quad\quad\ \,| \\ C_6H_5 - C^{Br}_{H} \end{array}$$

$$\begin{array}{c}\text{Sogenanntes Alkoholradical} \\ \text{Toluylen}\end{array} = C_{14}H_{12} = \begin{array}{l} C_6H_5 - C^{H}_{|} \\ \quad\quad\quad\ \,| \\ C_6H_5 - C^{|}_{H} \end{array}$$

$$\begin{array}{c}\text{Wasserstoffverbindung} \\ \text{Dibenzyl}\end{array} = C_{14}H_{14} = \begin{array}{l} C_6H_5 - C^{H}_{H} \\ \quad\quad\quad\ \,| \\ C_6H_5 - C^{H}_{H}. \end{array}$$

Das s. g. Alkoholradical ist das Toluylen, in welchem noch zwei vom Methyl abstammende Wasserstoffatome sind, nach deren Entfernung ein Kohlenwasserstoff

$$C_{14}H_{10} = \begin{array}{l} C_6H_5 - C\,\vdots \\ \quad\quad\quad\ \,| \\ C_6H_5 - C\,\vdots \end{array}$$

bleibt, den wir Tolan nennen und der gleiche procentische Znsammensetzung mit dem Anthracen besitzt, in den Eigenschaften aber gänzlich von ihm abweicht.

Wir begnügen uns vorläufig mit der Darlegung dieser Verhältnisse, für welche in der folgenden ersten Abtheilung unserer Arbeit die Belege beigebracht werden.

Toluylen, $C_{14}H_{12}$. — Das von Laurent 1843 entdeckte Stilben ist identisch mit dem von uns genauer untersuchten Toluylen. Seit jener Zeit scheint kein Chemiker die Eigen-

schaften dieses interessanten Kohlenwasserstoffs genauer studirt zu haben, wahrscheinlich weil eine Methode zur leichten Darstellung in gröfserem Mafsstabe noch unbekannt war. Dieser Uebelstand ist jetzt auch nicht vollständig gehoben, denn noch immer gehört das Toluylen zu den kostbareren Verbindungen der organischen Chemie.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung des Toluylens dient das Bittermandelöl oder das Toluol. Nach Greville Williams *) entsteht es zugleich mit anderen Producten bei Destillation des Bittermandelöls mit Natrium. Der Eine **) von uns hat die Bildung desselben beim Erhitzen des Chlorbenzols mit Natrium nachgewiesen, und Laurent stellte es durch Destillation des aus Bittermandelöl erhaltenen Schwefelbenzens und Thiobenzaldins dar. Der Eine **) von uns erhielt es beim Leiten des Chlorbenzyldampfes über erhitzten Natronkalk, und Fittig ***) bei Einwirkung des Natriums auf Bromtoluol. Die reichlichste Ausbeute wird jedoch erhalten, wenn man nach Märker's †) Vorschrift Benzylsulfür oder Benzilbisulfür der trockenen Destillation unterwirft, und auf diese Weise stellten wir das zu unseren Versuchen benutzte Toluylen dar.

In grofsen tubulirten Retorten wurde reines Toluol (1 bis 1,5 Kilogrm.) bis fast zum Sieden erhitzt und getrocknetes Chlor in raschem Strom hindurchgeleitet; die Temperatur erhielt sich dabei in Folge der Reaction so hoch, dafs kaum nöthig war die Retorte noch besonders zu erwärmen. Das Product wurde der fractionirten Destillation unterworfen, alles unter 175° Siedende wieder mit Chlor behandelt, das über 210° Siedende bei Seite gestellt und

*) Zeitschrift für Chemie, 1867, 432.

**) Diese Annalen CXXXIX, 314.

***) Zeitschrift für Chemie, 1867, 118.

†) Diese Annalen CXXXVI, 91.

nur das zwischen 175 und 210° Uebergehende in Schwefelverbindungen übergeführt. Es wurde also nicht nur das Chlorbenzyl, sondern auch das Chlorbenzol verwerthet, dessen Schwefelverbindungen nach Fleischer *) ebenfalls Toluylen liefern. — Zur Darstellung der Schwefelverbindungen wurde in eine concentrirte weingeistige Lösung von Schwefelkalium, die sich in einem geräumigen, mit Kühlrohr versehenen Kolben befand, das von 175 bis 210° siedende Product nach und nach eingetragen. Dabei fand Erwärmung bis zum Sieden des Weingeistes statt, der nach Beendigung der Reaction fast vollständig abdestillirt wurde. Der Rückstand im Kolben setzte auf Zusatz von Wasser die Schwefelverbindungen als bald erstarrendes Oel ab, welche in kleinen Retorten über Kohlenfeuer erhitzt wurden, so lange noch bei nicht zu starker Hitze flüchtige Producte übergingen. Die Producte der Destillation sind, wie Märker und Fleischer gezeigt haben, Toluol, Benzylsulfhydrat, Toluylen, Tolallylsulfür, Thionessal und braune harzige, noch nicht untersuchte Verbindungen. Der etwa die Hälfte der angewandten Schwefelverbindungen betragende Rückstand in der Retorte liefert kaum noch Toluylen; er wird in Benzol gelöst und auf Thionessal und Tolallylsulfür verarbeitet. — Das nach einiger Zeit erstarrende Destillat wurde durch Filtration und Abpressen von anhängenden öligen Substanzen befreit, nochmals destillirt und endlich in heifsem Weingeist gelöst, aus dem beim Erkalten das Toluylen vollkommen rein herauskrystallisirte. Die Ausbeute betrug etwa 10 pC. vom angewandten Toluol.

Ueber Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse des Toluylens verweisen wir auf die Angaben Märker's **). Den Schmelzpunkt giebt derselbe zu 120°, Fittig dagegen

---

*) Diese Annalen CXL, 239.

**) Daselbst CXXXVI, 93.

zu 119°,5 an. Auf diese geringe Differenz legen wir wenig Gewicht, weil wir gefunden haben, dafs kaum nachweisbare Verunreinigungen den Schmelzpunkt des Toluylens leicht um einige Grade ändern. Auch bemerken wir, dafs die von uns angegebenen Schmelzpunkte, namentlich der erst in höherer Temperatur schmelzenden Verbindungen, von anderen Beobachtern vielleicht etwas abweichend bestimmt werden; es findet nämlich bei diesen Verbindungen häufig ein allmäliger Uebergang vom Erweichen bis zum vollkommenen Schmelzen statt, so dafs es kaum möglich ist, das Eintreten des letzteren scharf zu erkennen.

Die Dampfdichte des Toluylens wurde von Greville Williams = 6,02 gefunden, für die Formel $G_{14}H_{12}$ berechnet sie sich zu 6,23.

Die Einwirkung oxydirender Substanzen auf Toluylen haben wir nur oberflächlich untersucht und das Auftreten von Bittermandelöl und Benzoësäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kalium beobachtet.

Durch Addition von Wasserstoff entsteht Dibenzyl aus dem Toluylen. Es wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure 8 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, der mit Wasser verdünnte Inhalt der Röhren mit Natronlauge neutralisirt und das abgeschiedene Oel mit Wasser gewaschen. Aus der Lösung desselben in heifsem absolutem Alkohol setzte sich zuerst wieder ein dickes Oel ab, das erst nach einigen Tagen theilweise krystallisirte und durch Abpressen zwischen Papier, nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist und Trocknen über Schwefelsäure gereinigt wurde. Die Krystalle schmolzen bei 48 bis 50°.

0,2585 Grm. lieferten 0,8575 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $G_{14}H_{14}$		Gefunden
G	168	92,3	92,3
H	14	7,7	8,2
	182	100,0.	

Bei gleicher Behandlung mit Bromwasserstoffsäure erleidet das Toluylen keine Veränderung.

Wird das Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entsteht ebenfalls Dibenzyl, und digerirt man jenes anhaltend mit Weingeist und Natriumamalgam, bis vollständige Lösung eingetreten ist, so fällt Wasser Toluylen nebst Dibenzyl, das beim Umkrystallisiren des Niederschlags aus Weingeist aus der letzten Mutterlauge abgeschieden werden kann.

Rauchende Schwefelsäure löste das Toluylen in gelinder Wärme zu einer braunen Flüssigkeit, die nach 12 Stunden mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt wurde. Das *Baryumsalz* war sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirte daraus nicht; absoluter Weingeist fällte es als nicht krystallinischen gelblichen Niederschlag, der auch beim Behandeln mit Thierkohle sich nicht entfärbte. — Das mehreremal in Wasser gelöste und mit Weingeist gefällte, noch gelblich gefärbte Salz wurde nach dem Trocknen bei 120° analysirt.

0,3055 Grm. lieferten 0,138 schwefelsaures Baryum.

0,2505 Grm. lieferten 0,2965 Kohlensäure und 0,066 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}BaS_2O_8$			Gefunden
C	168	32,8	32,3
H	14	2,7	2,8
Ba	137	26,8	26,8
S	64	12,5	—
O	128	25,2	—
	511	100,0.	

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure trocknete zu einem braunen nicht krystallisirenden Syrup ein. In der Lösung des Baryumsalzes brachten Metallsalze keine Niederschläge hervor.

Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$. — Die Lösung des Toluylens in Aether oder Schwefelkohlenstoff wird mit Brom vermischt, so lange auf Zusatz desselben noch deutliche Wärmeentwickelung wahrzunehmen ist. Das Bromtoluylen scheidet sich fast vollständig ab und wird mit Aether oder Schwefelkohlenstoff bis zur Entfärbung gewaschen und zuletzt noch mit starkem Alkohol, worin es kaum löslich ist, ausgekocht.

Sorgfältige Versuche haben gezeigt, dafs aufser dem durch Addition sich bildenden Bromtoluylen noch andere Producte auftreten, die im Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöst bleiben und daraus nach Abdestilliren der Flüssigkeiten gewonnen werden können. — Ein Theil des Broms wirkt substituirend, aus dem Toluylen die Verbindung $C_{14}H_{11}Br$ bildend. Die dabei auftretende Bromwasserstoffsäure betrug in mehreren quantitativ ausgeführten Versuchen 23,7 bis 26,0 pC. des angewandten Broms. Das Freiwerden des Bromwasserstoffs verführte Märker *) zur Formel $C_{14}H_{10}Br_2$ für das Bromtoluylen, die in der That eine der Formel $C_{14}H_{12}Br_2$ so nahe liegende procentische Zusammensetzung giebt, dafs nur mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführte Analysen zwischen beiden entscheiden lassen.

Das Bromtoluylen besteht aus weifsen seideglänzenden kleinen Nadeln, die sich sehr wenig in kochendem absolutem Alkohol, etwas mehr in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol lösen. — Sie schmelzen bei 230 bis 235° und destilliren in höherer Temperatur unter Zersetzung in Brom, Bromwasserstoff, Toluylen und $C_{14}H_{11}Br$.

1. 0,462 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,510 Bromsilber.

2. 0,348 „ „ „ „ „ 0,385 „

*) Diese Annalen CXL, 89.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}Br_2$			Märker	Gefunden 1.	2.
C	168	49,4	49,8	—	—
H	12	3,5	3,4	—	—
Br	160	47,1	47,1	47,0	47,1
	340	100,0.			

Mit weingeistigem Kali mehrere Stunden im Wasserbade oder kürzere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° erhitzt, zerlegt sich das Bromtoluylen nach der Gleichung :

$$C_{14}H_{12}Br_2 + KHO = C_{14}H_{11}Br + KBr + H_2O$$

Gebromtes Toluylen.

Bei einem Theil geht aber die Zersetzung weiter, unter Bildung einer bromfreien Verbindung, des Tolans :

$$C_{14}H_{11}Br + KHO = C_{14}H_{10} + KBr + H_2O,$$

Tolan

in welche alles Bromtoluylen übergeführt wird, wenn man 10 bis 12 Stunden auf 130° erhitzt. Bei einem quantitativ ausgeführten Versuch liefs sich der ganze Bromgehalt des Bromtoluylens nach zehnstündigem Erhitzen auf 130° mit Silberlösung fällen.

Nach achtstündigem Erhitzen des Bromtoluylens mit weingeistigem Ammoniak auf 150° ist alles Brom als Bromammonium in Lösung und zugleich Toluylen entstanden; wahrscheinlich wird dabei auch Aldehyd gebildet :

$$C_{14}H_{12}Br_2 + 2\,NH_5O + C_2H_6O = C_{14}H_{12} + 2\,NH_4Br + C_2H_4O + 2\,H_2O.$$

Bei 12stündigem Erhitzen mit Anilin auf 130° entsteht aus dem Bromtoluylen wieder Toluylen. Salzsäure entzieht der Masse das überschüssig angewandte Anilin und es bleibt ein braunes Harz, aus dessen ätherischer Lösung das Toluylen herauskrystallisirt. Welches Zersetzungsproduct des Anilins entsteht, ist nicht untersucht.

Beim Behandeln des Bromtoluylens mit Silberoxyd, oder Wasser, oder Weingeist in höherer Temperatur entstehen

ebenfalls bromfreie Verbindungen, deren Reindarstellung jedoch mit Schwierigkeiten verbunden ist. Unsere Untersuchungen hierüber bedürfen der Wiederholung, um sie über allen Zweifel zu erheben.

Bromtoluylen mit Wasser 7 Stunden auf 150° erhitzt giebt alles Brom als Bromwasserstoff ab (0,6585 Grm. lieferten 0,733 Grm. AgBr = 47,2 pC. Br). Es entstehen Toluylen und ein gelblich gefärbtes Oel; durch wiederholtes Auflösen derselben in Weingeist und Abgiefsen der Mutterlauge vom herauskrystallisirenden Toluylen wurden beide von einander getrennt. Läfst man das aus der letzten weingeistigen Mutterlauge gewonnene Oel mehrere Wochen stehen, so setzen sich daraus lange vierseitige Säulen ab, die durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie sind vollkommen farblos, sehr leicht löslich schon in der Kälte in Weingeist und Aether, schmelzen bei 95° und lassen sich in höherer Temperatur fast völlig unzersetzt verflüchtigen.

1. 0,227 Grm. lieferten 0,667 Kohlensäure und 0,104 Wasser.
2. 0,180 „ „ 0,5245 „ „ 0,085 „

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}\Theta_2$			Gefunden	
			1.	2.
C	168	80,0	80,2	79,5
H	10	4,8	5,1	5,2
Θ	32	15,2	—	—
	210	100,0.		

Das Oel, aus welchem diese Krystalle sich abgesetzt hatten, gab 81,8 pC. C und 6,1 pC. H, war also eben so zusammengesetzt wie das mit Silberoxyd und Weingeist aus dem Bromtoluylen erhaltene (siehe unten).

Die Zersetzung des Bromtoluylens mit Wasser kann nach folgender Gleichung vor sich gehen :

$$3\, C_{14}H_{12}Br_2 + 2\, H_2\Theta = C_{14}H_{10}\Theta_2 + 2\, C_{14}H_{12} + 6\, HBr.$$

Ob die Verbindung $C_{14}H_{10}\Theta_2$ Benzil ist, wie wohl kaum

zu bezweifeln ist, müssen neue Untersuchungen noch entscheiden.

Bromtoluylen wurde mit trockenem Silberoxyd (gleiche Mol.) und Xylol auf 140° erhitzt, die vom Bromsilber abfiltrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen und der Rückstand in heifsem Weingeist gelöst. Es krystallisirte zuerst Toluylen heraus (durch Schmelzpunkt und Analyse erkannt) und es blieb zuletzt ein bromfreier brauner Syrup, der nur mühsam durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und langsames Verdunsten über Schwefelsäure vom Toluylen (wahrscheinlich auch nicht vollständig) befreit werden konnte. Die Analyse wurde nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure mit zwei Producten verschiedener Bereitung ausgeführt.

1. 0,4265 Grm. lieferten 1,2795 Kohlensäure und 0,2355 Wasser.
2. 0,245 „ „ 0,734 „ „ 0,137 „

Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{24}O_{3}$			Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	336	82,1	81,8	81,7
H	24	5,9	6,1	6,2
O	48	12,0	—	—
	408	100,0.		

Obgleich Rechnung und Analyse gut übereinstimmen, glauben wir doch dieses Oel für identisch halten zu müssen mit dem, welches beim Erhitzen des Bromtoluylens mit Wasser entsteht. Während aber das mit Wasser dargestellte Oel nach wochenlangem Stehen sich gröfstentheils in Krystalle $C_{14}H_{10}O_{2}$ verwandelt, haben wir dieses bei dem mit Silberoxyd dargestellten nicht wahrnehmen können. Nimmt man an, dafs das mit Silberoxyd gewonnene Oel nicht vollkommen vom Toluylen befreit war, so erklärt sich daraus der etwas höher, als der Formel $C_{14}H_{10}O_{2}$ entsprechend gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Bromtoluylen 6 Stunden mit Weingeist auf 150° erhitzt gab Krystalle von Toluylen, von welchem beim Verdunsten des stark ätherhaltigen Weingeistes noch mehr erhalten wurde. Zuletzt blieb ein nicht krystallisirendes Oel, das bei der Analyse 81,1 pC. Ǝ und 7,1 pC. H lieferte. Sicherlich hatten wir dasselbe Product unter Händen, welches mit Wasser und Silberoxyd entstanden war.

Dafs das Bromtoluylen beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Dibenzyl, mit Weingeist und Natriumamalgam Toluylen und Dibenzyl liefert, ist schon oben erwähnt. Wird das Bromtoluylen mit wasserfreiem Xylol und Natriumamalgam anhaltend auf 140° erhitzt, so entsteht eine braune kohlige Masse und die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten bei 120° schmelzende Krystalle, wahrscheinlich Toluylen.

Gebromtes Toluylen, $Ǝ_{14}H_{11}Br$. — Es bildet sich bei Darstellung des Bromtoluylens als Nebenproduct, ferner bei der Destillation des Bromtoluylens und bei nicht zu lange dauerndem Erhitzen desselben mit weingeistigem Kali.

Es ist ein hellgelb gefärbtes, in Weingeist und Aether lösliches öliges Liquidum, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt.

1. Aus Bromtoluylen mit weingeistigem Kali; nicht ganz frei von Tolan. 0,208 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,143 Bromsilber.
2. Aus Bromtoluylen durch Destillation; nicht frei von Toluylen. 0,3445 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,241 Bromsilber.

Berechnet nach der Formel $Ǝ_{14}H_{11}Br$			Gefunden	
			1.	2.
Ǝ	168	64,8	—	—
H	11	4,2	—	—
Br	80	31,0	29,3	29,7
	259	100,0.		

Beim Vermischen der ätherischen Lösung mit Brom setzen sich nach einiger Zeit Krystalle $Ǝ_{14}H_{11}Br_3$ ab; das

Filtrat hinterläfst beim Verdunsten einen auch nach längerer Zeit nicht krystallisirenden Syrup.

Gebromtes Bromtoluylen, $C_{14}H_{11}Br_3$. — Man erhält diese Verbindung, wenn man die vorhergehende in ätherischer Lösung mit Brom vermischt. Je nachdem man dazu das aus Bromtoluylen mit weingeistigem Kali oder durch Destillation gewonnene gebromte Toluylen anwendet, welche immer etwas Tolan oder Toluylen enthalten, scheiden sich auf Zusatz des Broms zuerst Krystalle von Bromtolan oder Bromtoluylen ab, während die hiervon abgegossene Flüssigkeit in der Regel erst nach der Concentration das gebromte Bromtoluylen liefert. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt. Es sind weifse, zuweilen etwas gelblich gefärbte Nadeln, die beim Erwärmen mit Weingeist oft auch eine gelbliche Lösung liefern, sich in Aether und heifsem Weingeist leicht, in kaltem Weingeist schwer lösen. Sie schmelzen bei 100° und werden dabei gelb, beim Erkalten aber wieder weifs. Bei der Destillation entwickeln sie Brom und Bromwasserstoff und geben ein viel Tolan und Bromtolan enthaltendes Destillat :

$$C_{14}H_{11}Br_3 = \underset{\text{Bromtolan}}{C_{14}H_{10}Br_2} + HBr.$$

$$C_{14}H_{11}Br_3 = \underset{\text{Tolan.}}{C_{14}H_{10}} + HBr + Br_2$$

0,2975 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,400 Bromsilber.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{11}Br_3$			gefunden
C	168	40,1	—
H	11	2,6	—
Br	240	57,3	57,2
	419	100,0.	

Die weingeistige Lösung giebt auf Zusatz von Silberlösung sogleich einen starken Niederschlag von Bromsilber.

Auch mit essigsaurem Silber liefert die weingeistige Lösung in der Wärme Bromsilber und das Filtrat setzt nach dem Vermischen mit Wasser ein Oel ab. Silberoxyd wird beim Kochen mit der weingeistigen Lösung nur langsam in Bromsilber verwandelt.

Concentrirte weingeistige Natronlauge oder Natriumalkoholat färben sich mit dem gebromten Bromtoluylen sogleich unter Erwärmung und Bildung von Aldehydharz braun. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 140° ist alles Brom in Bromnatrium übergeführt und Wasser bringt einen bald erstarrenden Niederschlag von Tolan hervor :

$$\Theta_{14}H_{11}Br_3 + \Theta_2H_6\Theta + 3\,KH\Theta = \Theta_{14}H_{10} + 3\,KBr + \Theta_2H_4\Theta + 3\,H_2\Theta.$$

Bei achtstündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° wird nur ein Theil des Broms als Bromwasserstoff abgeschieden; zugleich bilden sich Bromtolan und lange, bei 65° schmelzende Nadeln einer in Weingeist leicht löslichen Verbindung, die noch nicht untersucht ist.

Essigsaures Toluylen, $\Theta_{14}H_{12}(\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta_2$. — In zugeschmolzenen Röhren werden 1 Mol. Bromtoluylen und 2 Mol. essigsaures Silber und so viel Eisessig, dafs ein dünner Brei entsteht, etwa 4 Stunden auf 130° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wird auf ein Filter geschüttelt und aus der ablaufenden Flüssigkeit mit Wasser essigsaures Toluylen gefällt. Das auf dem Filter bleibende Bromsilber wird mit absolutem Alkohol ausgewaschen und daraus ebenfalls mit Wasser der Essigäther abgeschieden. Er setzt sich zuerst als ein hellbraunes Oel ab, das man von der überstehenden Flüssigkeit trennt und noch einigemal mit kaltem Wasser nachwascht. Nach einigen Stunden, zuweilen auch früher, erstarrt es zu einer halbfesten, undeutlich krystallinischen Masse. Diese ist in Weingeist, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich. Beim Vermischen der Lösung in Eisessig mit Wasser bis zur entstehenden Trübung scheidet sich

zuerst ein Oel ab, das sich bald in kleine blätterige Krystalle umwandelt.

Uebergiefst man das erstarrte essigsaure Toluylen mit sehr wenig Weingeist, so löst sich nur der dunkler gefärbte Theil und es bleibt eine weifse, härtere, undeutlich krystallinische Masse, die sich aber auch in etwas mehr Weingeist löst. — Das essigsaure Toluylen kann am Besten durch Umkrystallisiren aus mit wenig Weingeist vermischtem Xylol gereinigt werden. Aus der heifs gesättigten Lösung setzen sich beim Stehen kleine warzige, vollkommen weifse Krystallkrusten ab, die auf einem Filter gesammelt, stark zwischen Papier geprefst und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Bei 105° fangen sie an zu erweichen und bei 120° sind sie vollständig geschmolzen.

1. Essigsaures Toluylen, nur mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet; noch gelblich gefärbt. 0,2275 Grm. lieferten 0,6085 Kohlensäure und 0,1225 Wasser.

2. Durch Umkrystallisiren gereinigte vollkommen weifse Krystalle. 0,2445 Grm. lieferten 0,653 Kohlensäure und 0,1385 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{18}O_4$			Gefunden	
			1.	2.
C	216	72,5	72,9	72,8
H	18	6,0	6,0	6,2
O	64	21,5	—	—
	298	100,0.		

Beim Erhitzen mit weingeistigem Kali zerlegt sich das essigsaure Toluylen in Essigsäure und Toluylenalkohol oder Toluylenäther.

Oxalsaures Toluylen. — Wird Bromtoluylen mit Xylol zum Sieden erhitzt und nach und nach 1 Mol. oxalsaures Silber hinzugesetzt, so erfolgt sehr rasch Zersetzung und das vom Bromsilber abfiltrirte Xylol hinterläfst nach dem Abdestilliren das oxalsaure Toluylen als harzige, nicht krystallisirende Masse. Wird dieselbe in absolutem Alkohol

gelöst und Ammoniakgas eingeleitet, so scheidet sich sogleich Oxamid ab und das Filtrat liefert beim Verdunsten Krystalle des Toluylenalkohols.

Toluylenalkohol, $C_{14}H_{14}O_2$. — Dieser Alkohol wurde aus dem Essigäther durch Kochen mit weingeistigem Kali, aus dem Oxaläther mit weingeistigem Ammoniak dargestellt. — Der Essigäther wurde 6 Stunden am umgekehrten Kühler mit weingeistigem Kali gekocht, der Weingeist dann abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt und der Niederschlag in Weingeist gelöst. In dieser Lösung bringt wenig Wasser eine Trübung hervor und nach einigen Stunden hat sich ein braunes dickes Oel abgesetzt, während die davon abgegossene Flüssigkeit auf Zusatz von mehr Wasser milchig wird und sich langsam mit langen weifsen Nadeln des Toluylenalkohols füllt. Die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Destillation von einem Theil des Weingeistes befreit, worauf sie beim Stehen wieder Krystalle absetzt, und mit der Mutterlauge noch mehreremal auf gleiche Weise verfahren. Die gesammelten Krystalle, welchen zuweilen noch einige Oeltropfen anhängen, werden zwischen Papier geprefst und in wenig Aether oder absolutem Alkohol gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man ziemlich grofse, solide, farblose Krystalle, die sich in Aether und starkem Alkohol sehr leicht und auch in stark verdünntem Weingeist in der Wärme lösen. Der Schmelzpunkt läfst sich nur schwer genau bestimmen, schon bei 112° ist Erweichen zu bemerken, bei 122° ist die Probe vollständig geschmolzen.

Die weingeistige Lösung des oxalsauren Toluylens setzt beim Einleiten von Ammoniakgas Oxamid ab und die davon filtrirte Lösung liefert, eben so behandelt wie eben beschrieben ist, ein braunes Oel und Krystalle des Toluylenalkohols. Diese waren rhombische Blättchen und konnten nicht so grofs

und solide, wie aus dem Essigäther, erhalten werden, vielleicht weil eine weit geringere Menge des Oxaläthers verarbeitet wurde. Auch der Schmelzpunkt lag höher, nämlich bei 130°; die Löslichkeitsverhältnisse waren aber wie bei jenen.

Toluylenalkohol aus dem Essigäther dargestellt :

1. Grofse, aus Aether erhaltene Krystalle; im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. 0,2295 Grm. lieferten 0,663 Kohlensäure und 0,1445 Wasser.
2. Grofse, aus Weingeist gewonnene Krystalle; im Vacuum getrocknet. 0,267 Grm. lieferten 0,7665 Kohlensäure und 0,1645 Wasser.

Toluylenalkohol aus dem Oxaläther dargestellt :

3. Rhombische Tafeln aus Weingeist abgeschieden; im Vacuum getrocknet. 0,245 Grm. lieferten 0,708 Kohlensäure und 0,151 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}O_2$			Gefunden		
			1.	2.	3.
C	168	78,5	78,7	78,3	78,7
H	14	6,5	6,9	6,8	6,8
O	32	14,0	—	—	—
	214	100,0.			

Dieser Toluylenalkohol ist offenbar identisch mit dem von Zinin*) aus Bittermandelöl, Salzsäure und Zink erhaltenen Hydrobenzoïn. So weit es möglich haben wir die Eigenschaften unseres Körpers mit den vom Hydrobenzoïn angegebenen verglichen und grofse Uebereinstimmung gefunden. Zinin sagt, dafs das Hydrobenzoïn beim Erhitzen bis auf 130° schmilzt; wir beobachteten, dafs der im Haarröhrchen eingeschlossene Toluylenalkohol beim sehr langsamen Erhitzen im Oelbade schon unter 120° anfangendes Schmelzen zeigte, der aus dem Essigäther dargestellte bei 122°, der aus dem Oxaläther dargestellte bei 130° vollkommen geschmolzen war. — Besonders entscheidend schien uns

*) Diese Annalen CXXIII, 125.

die Umwandlung unseres Alkohols in Benzoïn bei Einwirkung der Salpetersäure, welche Zinin bei seinem Hydrobenzoïn beobachtete. Die Reaction verlief genau wie Zinin angiebt, und das mit Wasser gewaschene Product setzte sich aus der weingeistigen Lösung in warzigen Krystallen, bei nochmaligem Umkrystallisiren in kleinen farblosen Säulen ab, die bei 130° schmolzen. Auch hier findet im Schmelzpunkt eine Abweichung von den Angaben der Lehrbücher statt, welche ihn bei 120° setzen.

0,226 Grm. des Benzoïns lieferten 0,657 Kohlensäure und 0,125 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden
C	168	79,3	79,3
H	12	5,6	6,1
O	32	15,1	—
	212	100,0.	

Wir glauben ferner, dafs das von Church *) aus Bittermandelöl, Wasser und Natriumamalgam dargestellte Dicresol, die von Claus **) auf ähnliche Weise erhaltene Verbindung und endlich die eine von Hermann ***) durch Einwirkung des Natriumamalgams auf mit Wasser übergossene Benzoësäure erhaltene Verbindung nichts anderes als Toluylenalkohol sind. Claus' Beschreibung seiner Verbindung pafst (nur wieder mit Ausnahme des Schmelzpunktes) auf unseren Alkohol, und auch er hält die von Church und Hermann dargestellten Verbindungen für identisch mit der seinigen.

Toluylenäther, $C_{14}H_{12}O$. — Diese Verbindung haben wir bis jetzt nur einmal erhalten, als wir den Essigäther in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Kali 8 Stunden auf

*) Diese Annalen CXXVIII, 301.

**) Daselbst CXXXVII, 92.

***) Daselbst CXXXII, 78.

120° erhitzten. Bei Wiederholung des Versuchs in gleicher Weise wurde stets nur Toluylenalkohol gewonnen. — Die Abscheidung des Toluylenäthers geschieht ebenso wie beim Toluylenalkohol beschrieben ist. In Weingeist und Aether ist er sehr leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in grofsen, sehr-flachen, häufig concentrisch vereinigten Nadeln, aus letzterem in langen feinen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 58°.

1. 0,2115 Grm. lieferten 0,658 Kohlensäure und 0,1315 Wasser.

2. Nochmals aus Aether umkrystallisirt :
   0,137 Grm. lieferten 0,4285 Kohlensäure und 0,0875 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O$		Gefunden	
			1.	2.
C	168	85,6	84,8	85,3
H	12	6,1	6,9	7,0
O	16	8,3	—	—
	196	100,0.		

Um genauer die Eigenschaften dieser Verbindung zu untersuchen, fehlte es uns an Material. Wahrscheinlich fällt sie zusammen mit dem desoxydirten Benzoïn, welches von Zinin *) bei Behandlung des Benzoïns mit Salzsäure und Zink gewonnen wurde.

Tolan, $C_{14}H_{10}$. — Durch Fortnahme der beiden vom Methyl abstammenden, im Toluylen noch vorhandenen At. H entsteht das Tolan. Die verschiedenen Methoden zur Gewinnung desselben sind im Vorhergehenden schon erwähnt : Bromtoluylen, oder gebromtes Toluylen, oder gebromtes Bromtoluylen werden anhaltend mit weingeistigem Kali erhitzt; oder gebromtes Bromtoluylen wird der Destillation unterworfen. — Die bei anhaltendem Erhitzen einer der Bromverbindungen mit weingeistigem Kali in zugeschmolzenen Röhren sich bildende Lösung wird mit Wasser vermischt

*) Diese Annalen CXXVI, 218.

und der Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether gereinigt. — Das Tolan setzt sich beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in grofsen durchsichtigen farblosen Krystallen ab, beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in langen Säulen und bei raschem Abkühlen der heifs gesättigten weingeistigen Lösung in Blättchen. In Aether und heifsem Weingeist ist es sehr leicht, in kaltem Weingeist weniger löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°, in höherer Temperatur destillirt es unverändert über.

1. 0,204 Grm. lieferten 0,7045 Kohlensäure und 0,114 Wasser.
2. 0,2175 „ „ 0,7485 „ „ 0,1155 „

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}$		Gefunden	
			1.	2.
C	168	94,4	94,1	93,9
H	10	5,6	6,2	5,9
	178	100,0.		

Bromtolan, $C_{14}H_{10}Br_2$. — Die ätherische Lösung des Tolans giebt auf Zusatz von Brom sogleich einen Niederschlag dieser Verbindung, der mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heifsem Weingeist umkrystallisirt wird. Bromtolan tritt auch bei Destillation des gebromten Bromtoluylens, und wenn dieses mit Wasser auf 140° erhitzt wird, auf. — Aus der Lösung in heifsem Weingeist krystallisirt es in blendend weifsen, sehr flachen kleinen Nadeln, oder auch in perlmutterglänzenden Schüppchen. In heifsem Weingeist ist es allerdings schwer löslich, aber doch bei weitem leichter als das Bromtoluylen; in Aether löst es sich auch schwierig. Der Schmelzpunkt liegt bei 200 bis 205°, Erweichen läfst sich schon in niedrigerer Temperatur wahrnehmen. Bei der Destillation verflüchtigt es sich zum Theil unzersetzt, zum Theil zersetzt es sich in Brom, Bromwasserstoff, bei 85° schmelzende lange Nadeln und ein nicht krystallisirendes Oel.

1. 0,376 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,421 Bromsilber.
2. 0,476 „ „ „ „ „ 0,530 „

	Berechnet nach der Formel $\Theta_{14}H_{10}Br_2$		Gefunden 1.	2
Θ	168	49,8	—	—
H	10	2,9	—	—
Br	160	47,3	47,6	47,4
	338	100,0.		

Mit weingeistigem Kali auf 120° erhitzt entsteht eine braungelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher Silberlösung alles Brom als Bromsilber abscheidet und bei der Neutralisation mit verdünnten Säuren Tolan und ein brauner flockiger Körper fällt, der die Eigenschaften des aus Aldehyd mit Kali entstehenden Productes besitzt. Die Gleichung für diese Zersetzung ist also :

$$\Theta_{14}H_{10}Br_2 + 2\,NaH\Theta + \Theta_2H_6\Theta = \Theta_{14}H_{10} + 2\,NaBr. + \Theta_2H_4\Theta + 2\,H_2\Theta.$$

Diese Zersetzung liefert ein schönes Beispiel für den gröfseren Widerstand, welchen der im Radical Θ_6H_5 befindliche Wasserstoff oxydirenden Einflüssen entgegensetzt. Während beim Behandeln des Bromtoluylens mit weingeistigem Kali die vom Methyl abstammenden beiden At. H in Wasser übergeführt werden, oxydirt bei gleicher Behandlung des Bromtolans der Sauerstoff den Weingeist zu Aldehyd.

Wir haben noch nicht Zeit gehabt, die Untersuchung des Tolans weiter auszudehnen, die gewifs sehr interessante Resultate liefern wird. Vom Anthracen ist das Tolan wesentlich verschieden, wie schon die oberflächlichste Vergleichung zeigt. Dafs viele schon bekannte Verbindungen in einfacher Beziehung zu einem dieser Kohlenwasserstoffe stehen, unterliegt wohl keinem Zweifel. Es gehören dahin : das Tolallylsulfür $\Theta_{14}H_{10}S$ Märker's; die von Fleischer aus dem Thionessal dargestellten Verbindungen $\Theta_{14}H_{10}\Theta$ (mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure), $\Theta_{14}H_{10}Cl_2$ (mit Phosphor-

chlorid) und $C_{14}H_{12}S_2O_8$ (mit Schwefelsäure). — In einer zweiten Abhandlung werden wir auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Greifswald, den 3. October 1867.

---

51) Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzoglycolsäure;

von *Robert Otto.*

Läfst man Benzoglycolsäure in alkalischer Lösung mehrere Tage bei 30 bis 40° mit einem grofsen Ueberschusse von Natriumamalgam in Berührung, so scheidet Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit nicht mehr unveränderte Benzoglycolsäure, sondern ein gelbliches öliges Product ab. Dasselbe wurde zu seiner Reinigung wiederholt mit Wasser gewaschen, dann mit *reinem* Aether geschüttelt, so lange dieser noch etwas löste (A), und das in Aether Unlösliche schliefslich in absolutem Weingeist aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde Anfangs im Wasserbade eingedampft und sodann im luftleeren Raume neben Schwefelsäure getrocknet.

0,2150 Grm. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt 0,4845 CO_2 und 0,1385 H_2O.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_{18}H_{24}O_7$.

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	216	61,4	61,5
H_{24}	24	6,8	7,2
O_7	112	31,8	—
	352	100,0.	

Die Entstehung der Verbindung läfst sich durch folgende Gleichung interpretiren :

$$2\,C_9H_8O_4 + 10\,H = C_{18}H_{24}O_7 + H_2O$$

Benzoglycolsäure — neue Verbindung.

Sie stellt eine vollkommen unkrystallinische, gelbliche, dickflüssige, terpentinartige Masse dar, welche in Wasser und reinem Aether unlöslich ist, sich leicht in Benzol, Alkohol und wässerigen Alkalien löst und einen eigenthümlichen anhaftenden widerlichen, an frische menschliche Fäces erinnernden, zugleich aber aromatischen Geruch zeigt, welcher namentlich beim Erwärmen hervortritt. In der Wärme wird die Verbindung dünnflüssig. Sie besitzt den Character einer Säure; das durch Auflösen derselben in Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure zur Entfernung des überschüssigen Baryts u. s. w. dargestellte Baryumsalz blieb beim Eindampfen im Wasserbade als schwach gelbliche, gummiartige, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Masse zurück. Diese wurde bei 130° getrocknet und analysirt.

0,1690 Grm. gaben 0,080 $SBaO_4$.

0,2545 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4165 CO_2 und 0,1140 H_2O.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_{18}H_{22}\overset{''}{Ba}O_7$.

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	216	44,4	44,6
H_{22}	22	4,5	4,9
Ba	137	28,1	27,8
O_7	112	23,0	—
	487	100,0.	

Mineralische Säuren scheiden aus dem Salze wieder die unveränderte Verbindung $C_{18}H_{24}O_7$ ab. Die wässerige Lösung des Baryumsalzes gab mit Bleizucker, essigsaurem Zink und salpetersaurem Silber einen weifsen, mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. Das Silbersalz wurde beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silberoxyd zersetzt.

Diese Verbindung ist nicht die einzige, welche bei der Einwirkung von Natriumamalgam aus der Benzoglycolsäure entsteht. Verdampft man den zur Reinigung des Productes

$C_{18}H_{24}O_7$ angewandten Aether A, so bleiben kleine Mengen einer Anfangs ölförmigen, bald krystallinisch erstarrenden Verbindung zurück, welche in Alkohol und heifsem Wasser leicht löslich ist und aus letzterem in kleinen glänzenden weifsen Nadeln krystallisirt. Nach den äufseren Eigenschaften, namentlich nach dem Geruch zu urtheilen, scheint es mir, als ob dieselben mit der von Hermann und mir beschriebenen Benzoleïnsäure oder Hydrobenzoësäure *) oder einem durch Einwirkung von Sauerstoff aus dieser Säure entstehenden wasserstoffärmeren Producte identisch seien. Das aus ihnen dargestellte, in kleinen glänzenden weifsen Täfelchen krystallisirte, bei 120° getrocknete Baryumsalz enthielt 33,9 pC. Ba. (Die Bestimmung konnte nur mit 0,080 Grm. Substanz ausgeführt werden.) Die Formel für hydrobenzoësaures Baryum $C_{14}H_{18}BaO_4$ enthält 35,4 pC. Ba.

Da bekanntlich Benzoësäure für sich mit Natriumamalgam behandelt in Hydrobenzoësäure übergeführt wird, so hat das Auftreten derselben bei dem Processe aus der Benzoglycolsäure nichts Wunderbares, wenn man annimmt, dafs ein kleiner Theil derselben in Glycolsäure und Benzoësäure gespalten wird.

Diese Notizen können vielleicht späteren Untersuchungen über denselben Gegenstand als Anhaltspunkte dienen.

---

52) Beitrag zur Kenntnifs der Fischgalle;

von *Demselben.*

Es sind bis jetzt, so weit mir bekannt ist, die Gallen folgender Fische genauer untersucht worden : der Steinbutte

*) Diese Annalen CXXXIV, 303.

(Pleuronectes maximus), des Kabeljau (Gadus Morrhua), des Hechtes (Esox Lucius), des Barsch (Perca fluviatilis), des Wels (Silurus), des Stör (Acipenser) *).

Alle diese Gallen gleichen sich darin, dafs sie vorwiegend taurocholsaure Salze, keine oder nur sehr untergeordnete Mengen von glycocholsauren Salzen enthalten. Eigenthümliche Gallensäuren wurden in ihnen nicht gefunden. Die Galle der Seefische enthält fast nur Kali, beinahe kein Natron, so dafs darin die Gallensäuren an Kalium gebunden vorkommen müssen; eine Thatsache, welche in Anbetracht des grofsen Gehaltes des Seewassers an Natriumverbindungen auffällig ist. In der Galle der Süfswasserfische kommen sowohl Kalium- als auch Natriumverbindungen der Gallensäuren vor, aber *letztere* in vorherrschender Menge.

Da mir eine Quantität zu Gebote stand, so habe ich die Galle des Hornfisches (Bellone vulgaris) einer Untersuchung unterzogen. Zu dieser dienten einige 30 Gallen. Die Fische waren in dem sogenannten Greifswalder Bodden, dem zwischen Rügen und der Greifswalder Küste gelegenen, von drei Seiten fast vollkommen vom Lande eingeschlossenen Theile der Ostsee, gefangen worden, woselbst sie sich dauernd aufhalten.

Die frische Galle des Hornfisches stellt eine dickliche, aber nicht fadenziehende, schwach alkalische Flüssigkeit dar, welche einen eigenthümlichen fischigen Geruch besitzt und mehr oder weniger intensiv gelbbraun, niemals schön grün gefärbt erscheint. Sie gab mit salpetrige Säure haltiger Salpetersäure die bekannte Gmelin'sche Gallenfarbstoffreaction. Durch Zusatz von absolutem Alkohol entstand ein

---

*) Vgl. Strecker, diese Annalen LXX, 169; Schlofsberger, daselbst CII, 91; CVIII, 66; CX, 244; Scherer, Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg VII, 269.

reichlicher Niederschlag von Schleim; die von diesem befreite Flüssigkeit liefs sich durch Thierkohle rasch und vollständig entfärben.

Durch Aether wurde aus der von Schleim und Farbstoff befreiten alkoholischen Gallenlösung ein pflasterartiger Niederschlag gefällt, welcher sich nach einigem Stehen in der Flüssigkeit in ein Haufwerk von glänzenden, wawellitartig gruppirten Krystallen umwandelte. Diese wurden zu ihrer Reinigung wiederholt mit Aether abgewaschen, bei 110° getrocknet, nochmals in absolutem Alkohol gelöst und durch Aether abgeschieden. Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser, die Lösung besafs einen süfslich-bitteren Geschmack und eine schwach alkalische Reaction. Sie roch, namentlich beim Erwärmen, stark fischig. Neutrales essigsaures Blei brachte in ihr erst nach einigem Stehen einen schwachen Niederschlag hervor; schneller trat dieser beim Erwärmen ein. Basisch-essigsaures Blei brachte sogleich einen starken, pflasterartig zusammenbackenden Niederschlag hervor. Salzsäure und Schwefelsäure fällten nichts. Concentrirte Kalilauge schied die gallensauren Salze aus der wässerigen Lösung ab.

Zur Analyse wurden die Krystalle bei 110 bis 115° getrocknet.

0,3395 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,1114 N = 3,3 pC.

0,2875 Grm. gaben mit einer Mischung von Soda und Salpeter geglüht 0,130 $SBaO_4$ = 6,2 pC. S.

0,1965 Grm. hinterliefsen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,031 schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium, worin 0,0164 SO_3 gefunden wurden. Dieses entspricht 0,02073 SNa_2O_4 und 0,01027 SKa_2O_4 = 3,4 pC. Na und 2,4 pC. Ka.

0,4050 Grm. *) gaben auf gleiche Weise behandelt 0,064 SNa_2O_4 + SKa_2O_4, worin 0,0347 SO_3 gefunden wurden. Dieses entspricht 0,0509 SNa_2O_4 und 0,0131 SKa_2O_4 = 4,1 pC. Na und 1,5 pC. Ka.

---

*) Diese Bestimmung wurde mit einem Salz ausgeführt, welches aus einer anderen Mischung von 8 Gallen dargestellt worden war.

Die Galle enthält nach diesen Bestimmungen also vorzugsweise eine schwefelhaltige Gallensäure. Die 6,2 pC. Schwefel, welche in ihr vorkommen, entsprechen, wenn man diese ausschliefslich auf Taurin berechnet, fast der ganzen Menge des Stickstoffs, nämlich 2,7 pC. Da im Ganzen aber 3,3 pC. gefunden wurden, so mufs der Rest 0,6 pC. an eine der Glycocholsäure entsprechende schwefelfreie Säure gebunden sein. Hiermit stimmen auch die Zersetzungsproducte überein; — siehe unten.

Auffällig ist, weil mit den bisher an Seefischgallen gemachten Beobachtungen nicht übereinstimmend, der gleichzeitige Gehalt der Asche an Kali und Natron und das Ueberwiegen des letzteren *).

Es wurde nun die ganze Menge des vorhandenen gallensauren Salzes mit basisch-essigsaurem Blei gefällt und der Niederschlag mit einem Ueberschufs von Baryumhydrat 10 bis 12 Stunden lang gekocht. Beim Kochen entwickelten sich kleine Mengen von Ammoniak. Aus der resultirenden Flüssigkeit wurde zunächst das überschüssige Baryumhydrat durch Kohlensäure ausgefällt und aus dem Filtrate durch Salzsäure die Cholsäure abgeschieden. Das Filtrat von dieser wurde im Wasserbade eingedampft, wobei sich noch kleine Mengen Cholsäure abschieden, und der trockene Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen; dieser löste kleine Mengen einer organischen Substanz, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels als feine Nadeln zurückblieben und wahrscheinlich aus salzsaurem Glycocoll bestanden. Zur Analyse war die Menge nicht hinreichend. Das in Alkohol nicht Lösliche bestand aus Chlorbaryum und Taurin; es wurde

*) Ich möchte hier darauf aufmerksam machen, dafs das Wasser der Ostsee bekanntlich keinen grofsen Salzgehalt besitzt. Bei Putbus (Insel Rügen) enthält es nur 1,7 pC., in der Nähe Greifswalds voraussichtlich noch weniger.

in Wasser gelöst, aus der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das Baryum gefällt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum gab beim Eindampfen Krystalle von Taurin, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Eine zum Ueberflufs mit den Krystallen angestellte Schwefelbestimmung, welche 25,0 pC. S ergab — Taurin enthält 25,6 pC. S — (0,130 Grm. gaben 0,2360 $SBaO_4$), bestätigte die Identität derselben mit Taurin.

Die aus der Barytlösung durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedene Gallensäure war Anfangs pflasterartig, ward jedoch beim Erwärmen mit Wasser bald krystallinisch. Sie besafs alle Eigenschaften der gewöhnlichen Cholsäure. Die amorphe Säure war in Aether leicht löslich, die krystallinische löste sich darin so gut wie gar nicht auf. Sie wurde in Alkohol gelöst, die Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung entstand. Die Cholsäure krystallisirte nun in kleinen, meist concentrisch zusammengewachsenen zugespitzten Nadeln mit einem Molecule Krystallwasser.

0,3135 Grm. lufttrockene Säure verloren bei 130 bis 140° 0,0145 H_2O = 4,6 pC.

0,1450 Grm. wasserfreie Säure gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3740 CO_2 = 70,3 pC. C und 0,1350 H_2O = 10,3 pC. H.

Die Formel der Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ verlangt 70,6 pC. C und 9,8 pC. H. 1 H_2O = 4,2 pC.

Die Galle des Hornfisches enthält demnach wie die bisher untersuchten Gallen von Seefischen vorzugsweise Taurocholsäure, wenig Glycocholsäure.

Der zur Ausfällung der tauro- und glycocholsauren Salze benutzte Aether hinterliefs beim Verdunsten kleine Mengen von Fett, welches nicht erstarrte, also vorzugsweise aus Glyceriden flüssiger Säuren bestand. In demselben bildeten sich nach längerem Stehen kleine Mengen blätteriger Krystalle, wahrscheinlich von Cholesterin.

Die aus der ursprünglichen Galle dargestellte Asche enthielt die gewöhnlichen Bestandtheile.

Greifswald, am 18. October 1867.

Zur Kenntnifs des Methylaldehyds;

von *A. W. Hofmann.*

„Der Aldehyd der Methylreihe ist unbekannt", alle chemischen Lehrbücher melden es, und seit zwanzig Jahren habe ich pflichtschuldigst meinen Zuhörern alljährlich Anzeige davon gemacht. Auch ist es nicht befremdlich, dafs man sich kaum bemüht hat, die Bekanntschaft dieser Körper zu machen. In dem Bilde, welches uns Liebig's Meisterhand von dem Aldehyd *par excellence* entworfen hat, waren sämmtliche Glieder der Gattung Aldehyd zum Voraus in vollendeter Schärfe gezeichnet. Es ist gleichwohl nicht zu verkennen, dafs dem Aldehyde der Methylreihe nach verschiedenen Richtungen hin ein eigenthümliches Interesse beiwohnt. Eines der einfachsten Glieder der Einkohlenstoffreihe, zwischen dem Grubengas und der Kohlensäure in der Mitte stehend, Uebergangsglied zwischen dem Methylalkohol und der Ameisensäure, je nach der Auffassung Aldehyd oder Aceton, bringt die Verbindung CH_2O eine gröfsere Summe von Beziehungen zur Anschauung, als irgend ein Aldehyd höher gegliederter Reihen. Allein ganz abgesehen von diesen Verdiensten beansprucht der Methylaldehyd unsere Aufmerksamkeit auch noch aus einem anderen Grunde. Bei der Form, welche die Darlegung der organischen Verbindungen für den Zweck des Unterrichtes im Sinne der heutigen Auffassung angenommen hat, bei der unabweisbaren

Nothwendigkeit, die Methylreihe als Ausgangspunkt der Betrachtung zu wählen, gewinnt der einfachste Repräsentant einer Körperklasse eine ganz überwiegende Bedeutung, und es ist deshalb gerade von Denjenigen, welchen Vorträge über organische Chemie obliegen, die Kenntnifs eines so wichtigen Trägers chemischer Anschauungen, wie der Methylaldehyd, nicht selten schmerzlich vermifst worden.

Das Bedürfnifs, in meinen Vorlesungen den Begriff der Gattung Aldehyd schon bei Abhandlung der Einkohlenstoffreihe zu entwickeln, hat mich in den letzten Jahren mehrfach Anläufe machen lassen, den Methylaldehyd darzustellen. Allein erst während des letzten Sommers haben diese Versuche zu einem einigermafsen befriedigenden Ergebnifs geführt.

Ein Körper von den Eigenschaften des Methylaldehyds bildet sich leicht und sicher, wenn ein mit Holzgeistdämpfen beladener Luftstrom auf eine glühende Platinspirale auftrifft.

Der Boden einer starken dreihalsigen Zweiliterflasche ist bis zur Höhe von etwa 5 Centimetern mit einer Schichte erwärmten Methylalkohols bedeckt. In den einen Hals der Flasche ist mittelst eines Korks eine bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit niedergehende Glasröhre befestigt; der zweite Hals trägt an einem lose aufsitzenden Kork die gleichfalls beinahe auf die Flüssigkeit reichende Platinspirale; mit dem dritten Halse endlich steht ein kleiner Kühlapparat in Verbindung. Das untere Ende der Kühlröhre ist in eine zweifach tubulirte Vorlage eingepafst, welche ihrerseits wieder mit ein Paar wassergefüllten Waschflaschen zusammenhängt. Die letzte Waschflasche ist mit einem aspirirenden Wasserhahne in Verbindung, welcher durch das ganze System einen kräftigen Luftstrom saugt. Nun wird die Platinspirale zum Glühen erhitzt und glühend in die dreihalsige Flasche eingeführt. Schon nach einigen Augenblicken giebt sich die

flammenlose Verbrennung der Methylalkoholdämpfe durch das Auftreten eines stechenden, Nase und Augen reizenden Geruches zu erkennen; gleichzeitig erwärmt sich der ganze Apparat, und nach kurzer Frist rinnen die ersten Tropfen in die Vorlage nieder. Die Methylaldehydbildung ist nunmehr in vollem Gange, und wenn man Sorge getragen hat, den Luftstrom in geeigneter Weise zu reguliren, so läfst sich das Metall stundenlang, ja tagelang bei mäfsiger Rothgluth erhalten, und man kann leicht 50 bis 100 Grammen eines reichliche Mengen Methylaldehyd enthaltenden Destillates gewinnen.

Statt den Luftstrom durch einen Saughahn zu aspiriren, kann man ihn zweckmäfsig auch durch einen Blasebalg in Bewegung setzen. Ich habe mich zu diesem Ende mitunter des Blasebalges einer guten Glasbläserlampe bedient. Diese Disposition ist besonders zu empfehlen, wenn man den Versuch in einer Vorlesung zeigen will. Man hat alsdann den Luftstrom mehr in der Gewalt und kann durch kräftiges Treten des Blasebalges die Platinspirale ihrer ganzen Länge nach zum lebhaften Erglühen bringen. Es ist mir indessen bei so geleiteten Versuchen gelegentlich vorgekommen, dafs das Gasgemenge in der Glasflasche explodirt ist. Der ganze Schaden hat aber alsdann darin bestanden, dafs die Platinspirale aus dem Apparate herausgeschleudert wurde.

Die Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage angesammelt hat, besitzt alle Eigenschaften, die man einer Lösung von Methylaldehyd in Methylalkohol zuzuschreiben berechtigt ist. Mit ein Paar Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht und mit Silbernitrat versetzt, liefert sie schon bei mäfsigem Erwärmen einen tadellosen Silberspiegel, der wo möglich noch sicherer und leichter erscheint als bei dem Aethylaldehyd. Die Metallreduction findet hier in Folge zweier nach einander auftretenden Reactionen statt; zunächst wird der Aldehyd

in Ameisensäure verwandelt, alsdann geht die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser über.

Erhitzt man das aldehydartige Destillat mit einigen Tropfen fixen Alkali's zum Sieden, so trübt sich die Flüssigkeit, nimmt eine gelbe Farbe an, und bald scheiden sich gelbbraune Oeltropfen aus, deren Geruch lebhaft an den des Aethylaldehydharzes erinnert.

Konnte nach den mitgetheilten Beobachtungen auch wohl nicht füglich bezweifelt werden, dafs hier in der That ein Methylaldehyd vorlag, so schien es doch unabweislich geboten, die Bildung dieses Körpers durch einige Zahlen zu fixiren. Da, mit den Ferien vor der Thüre, nur wenig Aussicht vorhanden war, eine hinreichende Menge Material zu gewinnen, um den Methylaldehyd, der wohl gasförmig oder so wenigstens aufserordentlich flüchtig sein wird, darzustellen, mufste ich mich für den Augenblick damit begnügen, denselben in einem characteristischen, leicht analysirbaren Abkömmlinge zu fassen. Die Schwerlöslichkeit und das grofse Krystallisationsvermögen, welches den Sulfaldehyd der Aethylreihe auszeichnet, mufsten meine Aufmerksamkeit der Schwefelverbindung zulenken.

Leitet man durch das aldehydhaltige Destillat einen Strom von Schwefelwasserstoff, so trübt sich die Flüssigkeit bald, unter Ausscheidung eines schwach knoblauchartig riechenden Körpers. Läfst man die gesättigte Lösung einige Stunden stehen, so mehrt sich die Trübung und es können sich selbst gröfsere Mengen dieses Körpers auf dem Boden des Gefäfses ansammeln. Wird die Flüssigkeit alsdann mit ihrem halben Volum concentrirter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, so klärt sie sich und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer prachtvollen Masse blendend weifser verfilzter Krystallnadeln. Diese Krystalle schmelzen bei 218^0 und verflüchtigen sich

ohne Zersetzung. Sie sind sehr schwer löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch etwas mehr in Aether. Für die Analyse wurden dieselben, um möglicher Weise beigemengten Schwefel zu entfernen, aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zeigten, dafs die weifsen Krystalle, wie diefs nicht anders zu erwarten war, in der That die Zusammensetzung des Sulfaldehyds der Methylreihe CH_2S besitzen. Die Erzeugung dieses Körpers durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Oxydationsproduct des Methylalkohols mufs jeden Zweifel über das Vorhandensein einer entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindung in diesem Producte verbannen.

Ich habe die Absicht, bei eintretender Winterkälte die beschriebenen Methylaldehyde etwas genauer zu erforschen. Zunächst wird es nothwendig sein, den sauerstoffhaltigen Körper zu isoliren, um seine Dampfdichte zu nehmen, denn es könnte hier möglicher Weise ein Aldehyd von höherem Moleculargewichte vorliegen. Es verdient ferner bemerkt zu werden, dafs ein Körper von der Zusammensetzung CH_2S, dessen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt sind, von denen der oben beschriebenen Verbindung nicht sehr wesentlich abweichen, bereits vor einigen Jahren von Hrn. Aimé Girard durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Schwefelkohlenstoff erhalten, bis jetzt aber als Aldehydabkömmling nicht aufgefafst worden ist; ein Körper, wie es scheint, von gleicher Zusammensetzung ist endlich auch von Hrn. Husemann unter den Producten der Einwirkung des Schwefelnatriums auf das Jodmethylen aufgefunden worden. Vergleichende Versuche müssen entscheiden, ob diese drei Körper identisch sind.

Ueber die Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure;

von *J. Stenhouse* *).

Ich habe früher **) angegeben, dafs bei dem Digeriren von Pikrinsäure mit einer starken wässerigen Lösung von Chlorjod Chlorpikrin und Chloranil gebildet werden. Bei der Art, wie der Versuch damals ausgeführt wurde, konnte ein anderes etwa gleichzeitig gebildetes chlorhaltiges Product nicht wohl isolirt werden. Da keine jodhaltige Verbindung auftrat, schien es, dafs das Chlor das active Agens bei der Reaction zwischen Chlorjod und Pikrinsäure sei, und das Jod nur den Vermittler für die Einwirkung des Chlors abgebe.

Dinitrochlorphenylsäure. — Nach einigen in neuerer Zeit angestellten Versuchen fand ich, dafs das beste Verfahren zur Behandlung der Pikrinsäure mit Chlorjod das folgende ist. 3 Theile Pikrinsäure, 3 Th. Wasser und 1 Th. Jod wurden in einen mit zwei Röhren versehenen Kolben gebracht, deren eine als Kühlröhre diente, während die andere bis nahe an den Boden des Kolbens hinabreichte; durch die letztere wurde ein Strom von Chlorgas eingeleitet. Der Inhalt des Kolbens wurde in mäfsigem Kochen erhalten und Chlor während einiger Stunden eingeleitet. Bald verdichteten sich ölige Tropfen von Chlorpikrin in der Kühlröhre, aber diese verschwanden allmälig wieder, und Kohlensäure und Stickoxyd wurden entwickelt, zugleich mit einer geringen Menge salpetriger Dämpfe. Das Zuleiten von Chlor wurde nun unterbrochen, und das Chlorjod in einem Paraffinbad bei etwa 120 bis 130° möglichst abdestillirt. Wird

*) Journal of the Chemical Society, new series, V, 433.

**) Diese Annalen CXXXIV, 218.

jedoch die Behandlung mit Chlorjod genügend lange fortgesetzt, so ist Chloranil das einzige bestimmte Product.

Der krystallinische Rückstand wird nach dem Waschen mit einer geringen Menge kalten Wassers mit einer beträchtlichen Menge reinen Wassers gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat krystallisiren gelassen. Da die Säure selbst in siedendem Wasser nur schwierig löslich ist, so ist der auf dem Filter ungelöst gebliebene Theil noch einmal mit der Flüssigkeit auszuziehen, aus welcher die Säure auskrystallisirt ist. Die so erhaltenen fast reinen Krystalle der Säure werden durch 1- oder 2maliges Umkrystallisiren vollständig gereinigt.

Die Säure schmilzt bei 103° C.; sie verflüchtigt sich etwas bei 100° und in beträchtlicherer Menge mit den Dämpfen von siedendem Wasser. Sie scheidet sich aus ihren wässerigen Lösungen fast vollständig aus, wenn diese mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert werden.

Die bei 100° getrocknete Säure ergab Zahlen, welche der Formel $C_6H_2Cl(NO_2)_2 . H . O$ entsprechen :

	berechnet		gefunden
C_6	72	32,95	32,91
H_3	3	1,37	1,59
Cl	35,5	16,25	16,18
N_2	28	12,81	—
O_5	80	36,62	—
	218,5	100,00.	

Das *Silbersalz* wurde dargestellt durch Neutralisiren einer siedenden Lösung der Dinitrochlorphenylsäure mit kohlensaurem Silber. Das Silbersalz wurde umkrystallisirt und bei 100° getrocknet; es ergab dann bei der Analyse einen der Formel $C_6H_2Cl(NO_2)_2 . Ag . O$ entsprechenden Silbergehalt (gefunden 33,00 u. 32,92 pC. Ag; berechnet 33,17 pC. Ag).

Aus den hier mitgetheilten Resultaten ergiebt sich, dafs die in der oben beschriebenen Weise erhaltene Säure der Zusammensetzung nach mit Griefs' *) Dinitrochlorphenylsäure identisch ist, mit welcher sie auch in allen ihren Eigenschaften übereinstimmt. Griefs, welchem ich etwas von meiner Säure zusandte, theilte mir mit, dafs er dieselbe bei Vergleichung mit von ihm dargestellter Dinitrochlorphenylsäure in jeder Beziehung identisch befunden hat. Durch Behandlung der Dinitrochlorphenylsäure mit Schwefelammonium wurde sie zu Amidonitrochlorphenylsäure umgewandelt, welche auch mit der von Griefs erhaltenen identisch ist.

Griefs' Verfahren zur Darstellung der Dinitrochlorphenylsäure besteht bekanntlich darin, aus Phenol gechlortes Phenol zu bereiten und dieses mit Salpetersäure zu behandeln. Die so erhaltene rothe ölige Masse wird durch Umwandlung in das Ammoniumsalz gereinigt. Dieses Verfahren ist langwierig, und giebt keineswegs eine gute Ausbeute; es steht somit dem hier beschriebenen Verfahren, welches von der Pikrinsäure ausgeht, nach.

Einwirkung von Chlorjod auf Styphninsäure. — Wird Styphninsäure in ähnlicher Weise wie Pikrinsäure mit Chlorjod behandelt, so unterliegt sie einer ganz anderen Art von Zersetzung und wird sie anscheinend zu Chlorpikrin und Kohlensäure umgewandelt, ohne dafs eine chlorhaltige Säure oder Chloranil gebildet wird. Dieses Resultat bestätigt die von mir bereits **) ausgesprochene Bemerkung : dafs die Styphninsäure nicht, wie diefs Erdmann irriger Weise annahm, lediglich oxydirte Pikrinsäure ist, sondern einen ganz andersartigen, mit dem der Pikrinsäure in Nichts zusammenhängenden Kern besitzen mufs.

---

*) Diese Annalen CIX, 286.

**) Daselbst CXLI, 226.

Ueber die Dicarbonsäure aus dem Aethyliden-chlorür;

von *Emil Erlenmeyer* in Heidelberg.

Die Frage, ob die Bernsteinsäure die durch die Formel I, oder die durch die Formel II ausgedrückte Constitution besitze :

I.	II.
COOH	COOH
|	|
CH_2	H_3C—CH
|	|
CH_2	COOH
|	
COOH	

war durch die, vor dem Erscheinen der Notiz von Wichelhaus (Zeitschr. f. Chem. 1867, 247) ausgeführten Experimente und die daran geknüpften Betrachtungen noch nicht endgültig entschieden.

Die Chemiker, welche wie ich der Ansicht huldigen, das Aethylen habe die Constitution :

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

und sei in seinen Verbindungen als Radical Aethen in dieser Weise wirksam :

$$\begin{array}{c} —CH_2 \\ | \\ —CH_2 \end{array}$$

während das Radical Aethyliden in der Form :

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ =CH \end{array}$$

in den Verbindungen vorkomme, betrachteten seit der Synthese der Bernsteinsäure durch Simpson *) und der Electrolyse derselben durch Kekulé **) die Formel I als Ausdruck der relativen Constitution der Bernsteinsäure.

---

*) Diese Annalen CXVIII, 375.

**) Daselbst CXXXI, 84.

Dann machte aber H. Müller *) die Mittheilung, er habe durch folgende Reihe von Reactionen eine Säure von der Zusammensetzung der Bernsteinsäure erhalten, von der er auch vermuthete, dafs sie Bernsteinsäure sei :

Er stellte bekanntlich aus Gährungsmilchsäure, die nach den Untersuchungen von Wislicenus **) Hydroxyläthyliden-carbonsäure ist, mit Phosphorpentachlorür das Lactylchlorür von Wurtz dar. Jeder Chemiker giebt zu, dafs die Constitution dieser beiden Verbindungen durch folgende Formeln ausgedrückt ist :

$$\begin{array}{ccc} & & CH_3 \\ & & | \\ O{=}C & - & CH \\ | & & | \\ HO & & OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & & CH_3 \\ & & | \\ O{=}C & - & CH \\ | & & | \\ Cl & & Cl \end{array}$$

Gährungsmilchsäure — Lactylchlorür.

Das Lactylchlorür führte er dann mit Alkohol in Chlorpropionsäure-Aethyl über :

$$\begin{array}{ccc} & & CH_3 \\ & & | \\ O{=}C & - & CH \\ | & & | \\ H_5C_2{-}O & & Cl \end{array}$$

Auf diesen Ester liefs er Cyankalium einwirken und bekam :

$$\begin{array}{ccc} & & CH_3 \\ & & | \\ O{=}C & - & CH \\ | & & | \\ H_5C_2{-}O & & CN \end{array}$$

Cyanpropionsäure-Aethyl

das dann durch Kochen mit Kalilauge in Alkohol, Ammoniak und das Kalisalz der Säure $C_4H_6O_4$ übergeführt wurde, welche krystallisirte und „beim Verdampfen den erstickenden Geruch der Bernsteinsäure gab“.

War nun die so erzeugte Säure in der That identisch mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure, so konnte man auf der

---

*) Zeitschr. f. Chem., 1864, 148.

**) Diese Annalen CXXVIII, 11.

einen Seite denken, sie sei ohne Umlagerung des Aethylidens in Aethen entstanden und habe wirklich die durch die Formel II ausgedrückte Constitution, dagegen habe sich bei der Synthese der Bernsteinsäure nach Simpson das Aethen in Aethyliden umgelagert; auf der anderen Seite konnte man es für möglich halten, dafs bei dem Procefs von Müller eine Umlagerung von Aethyliden in Aethen stattgefunden habe, während bei der Synthese nach Simpson keine Umlagerung des Aethens eingetreten sei, und die Bernsteinsäure habe die durch die Formel I ausgedrückte Constitution. Es war, mit einem Wort, fraglich geworden, ob die Bernsteinsäure Aethendicarbonsäure oder Aethylidendicarbonsäure ist, da man nach Strecker *), nach Wurtz **) und nach Carius ***) weifs, dafs sich Aethenverbindungen in Aethylidenverbindungen, ferner nach Carius †), dafs sich Aethylidenverbindungen in Aethenverbindungen, und nach Tollens ††), dafs sich Aethyliden in Aethylen umlagern können.

Es schien mir nun noch einen Weg zu geben, auf dem man vielleicht die Frage zu entscheiden im Stande wäre. Ich dachte es würde gelingen das Aethylidenchlorür, *ohne Umlagerung des Radicals* in Aethylidencyanür zu verwandeln und aus diesem dann die Aethylidendicarbonsäure darzustellen, da nach den von Tollens in meinem Laboratorium angestellten Versuchen das Aethylidenchlorür beim Erhitzen nicht in Aethenchlorür übergeführt wird. Ich habe deshalb, Anfangs in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. Mühlhäuser, später allein, einige Versuche angestellt, die ich in Folgendem beschreiben will.

---

*) Diese Annalen CV, 315.

**) Daselbst CVIII, 86.

***) Daselbst CXXXI, 173.

†) Daselbst CXXXI, 177.

††) Daselbst CXXXVII, 312.

Ein Moleculargewicht Aethylidenchlorür von dem Siedepunkt 58 bis 60°, durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür dargestellt, wurde mit Weingeist und zwei Moleculargewichten Cyankalium in Röhren eingeschlossen und Anfangs bei 120 bis 150° erhitzt. Die Masse färbte sich sehr bald braun, aber es war keine Chlorkaliumbildung zu bemerken. Es wurde deshalb auf Temperaturen über 200° erhitzt. Bei 240 bis 250° wurde viel Chlorkalium abgeschieden. Nach längerem Erhitzen bei dieser Temperatur wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt, welcher gewöhnlich nach Blausäure roch, filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde aus dem Wasserbad der Destillation unterworfen, um das unzersetzte Aethylidenchlorür wieder zu gewinnen.

Der syrupförmige Rückstand wurde mit einem grofsen Ueberschufs von festem Kalihydrat und nur wenig schwachem Weingeist versetzt und in einem Kolben am umgekehrten Liebig'schen Kühler so lange gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert, in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug hinterliefs bei der Destillation aus dem Wasserbad einen Syrup, der, weil er stark nach Bernsteinsäureester roch, mit Wasser bis zum Verschwinden der öligen Tropfen am aufsteigenden Kühler gekocht wurde. Der filtrirte Kolbeninhalt wurde hierauf zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand zu wiederholten Malen mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden gelb gefärbten Kryställchen wurden mehrmals aus Wasser umkrystallisirt oder in Silbersalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt, bis das Präparat farblos war.

Man erhielt so kleine Krystalle, die alle Eigenschaften *) der gewöhnlichen Bernsteinsäure zeigten.

Dieses Resultat war mir so überraschend, dafs ich schon angefangen hatte, die Versuche von Simpson zu wiederholen, als in der Zeitschr. f. Chem. 1867, 247 eine Notiz von Wichelhaus erschien, worin dieser mittheilte, dafs die nach dem Verfahren von H. Müller dargestellte Säure $C_4H_6O_4$ ganz andere Eigenschaften besitzt, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure **).

Danach war es mir nicht mehr zweifelhaft, dafs die gewöhnliche Bernsteinsäure Aethen und die von H. Müller Aethyliden enthält, und dafs die Bildung von Aethendicarbonsäure aus Aethylidenchlorür auf einem complicirteren Procefs beruhe, weil ich mich überzeugt hatte, dafs Aethenchlorür mit ungleich gröfserer Leichtigkeit, als Aethylidenchlorür auf Cyankalium einwirkt.

Es handelte sich jetzt darum, den Bildungsprocefs von Aethendicarbonsäure aus Aethylidenchlorür näher zu verfolgen.

Da die Einwirkung von Aethylidenchlorür auf Cyankalium so ungemein schwierig von Statten geht und erst bei

---

*) Die Analyse derselben ergab folgende Resultate : 0,3388 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,5066 CO_2 und 0,1587 H_2O. Daraus ergiebt sich in 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
C	40,77	40,68
H	5,20	5,08

für die Formel $C_4H_6O_4$.

Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 180°; sie sublimirten in feinen Nadeln, ihr Natronsalz lieferte mit Eisenchlorid den bekannten Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd u. s. w.

**) Als ich von diesen Resultaten eine briefliche Mittheilung an Prof. Fittig zur Aufnahme in die Zeitschr. f. Chemie gemacht hatte, erschien eine Abhandlung von M. Simpson (Compt. rend. LXV, 351 [vgl. den folgenden Aufsatz; *d. R.*]), worin dieser die gleichen Resultate mittheilt.

relativ hohen Temperaturen erfolgt, so lag die Vermuthung nahe, das Aethylidenchlorür müsse erst in Aethenchlorür verwandelt werden, ehe das Cyankalium zur Wirkung kommen könne. Hiergegen spricht aber einerseits der Versuch von Tollens, andererseits die Erfahrung, dafs das noch neben dem Cyanür vorhandene Chlorür, wie ich mich mehrfach überzeugt habe, unverändertes Aethylidenchlorür ist und keine Spur von Aethenchlorür enthält.

Es konnten deshalb nur folgende Umwandlungsweisen als möglich vorausgesetzt werden :

1) Das Aethylidencyanür selbst konnte eine Umsetzung in Aethencyanür erfahren haben, ähnlich wie es Carius für das Aethylidenbromür nachgewiesen hat.

2) Nach den Versuchen von Tollens wird Aethylidenchlorür beim Erhitzen auf 180° nicht in Aethenchlorür verwandelt, sondern in Vinylchlorür und Chlorwasserstoff zersetzt, die sich unter den obwaltenden Umständen nicht, wie ich es bei Vinylbromür und Bromwasserstoff als wahrscheinlich angenommen habe *), mit einander vereinigen. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dafs auch bei der Temperatur, bei welcher ich Cyankalium auf Aethylidenchlorür einwirken liefs, Aethylidenchlorür für sich erhitzt nur in Vinylchlorür und Chlorwasserstoff zersetzt wird, aber nicht in Aethenchlorür übergeht. Ueberdiefs kann die Bildung von Vinylchlorür aus Aethylidenchlorür unter den obwaltenden Umständen in noch gröfserem Mafsstabe erfolgen, da weingeistiges Cyankalium zum Theil so wirkt, als wäre es Blausäure und Kaliumalkoholat **). Dieses letztere verwandelt aber bekanntlich nach Geuther, nach Wurtz und Frapolli und nach Beilstein das Aethylidenchlorür in Vinylchlorür.

*) Vgl. Verhandl. des naturhist.-med. Vereins Heidelberg IV, 37.

**) Vgl. Morkownikoff, diese Annalen CXXXVIII, 365 u. 374.

Danach halte ich es für möglich, dafs die Reaction von Aethylidenchlorür gegen Cyankalium folgenden Verlauf genommen hat :

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ Cl_2 \end{array} = \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CHCl \end{array} + HCl$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} CN \\ | \\ K \end{array} + HCl = \begin{array}{c} CN \\ | \\ H \end{array} + KCl.$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CHCl \end{array} + \begin{array}{c} CN \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} CH_2CN \\ | \\ CH_2Cl. \end{array}$$

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{c} CH_2CN \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + KCN = \begin{array}{c} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{array} + KCl.$$

3) Die Reactionen konnten sich aber auch so folgen, dafs das Vinylchlorür sich zuerst mit Cyankalium zersetzte und das entstandene Vinylcyanür sich dann mit Cyanwasserstoff vereinigte :

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CHCN \end{array} + \begin{array}{c} CN \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN. \end{array}$$

Möglicherweise war der Punkt zu treffen, bei welchem das Aethenchlorürcyanür gebildet war und sich noch nicht mit Cyankalium zersetzt hatte : man mufste dann beim Kochen mit Kalilauge Fleischmilchsäure bekommen. Oder wenn sich zuerst Vinylcyanür gebildet hatte, so mufste man Acrylsäure resp. deren Zersetzungsproducte : Essigsäure und Ameisensäure, erwarten.

Ich erhitzte deshalb ein Rohr mit dem oben angegebenen Inhalt nur einige Stunden bei 210^0 und verfuhr dabei wie folgt :

Der weingeistige Auszug des Röhreninhalts wurde, wie früher, der Destillation aus dem Wasserbad unterworfen und der Rückstand mit Kali gekocht. Nach dem Abdestilliren des Weingeists wurde der Rückstand zur Trockne verdampft

und mit verdünnter Salzsäure destillirt. Das sauer reagirende und sauer riechende Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne gebracht. Den Rückstand kochte ich mit Alkohol aus, dampfte wieder zur Trockne ein, erwärmte mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, wobei Reduction stattfand, und filtrirte. Im Filtrat schieden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus, die alle Eigenschaften des essigsauren Silbers besafsen. Ameisensäure wurde aufserdem noch mit Quecksilberchlorid nachgewiesen. Fleischmilchsäure habe ich nicht auffinden können. Dagegen war schon viel Bernsteinsäure gebildet worden.

Trotz des bestimmten Nachweises von Essigsäure und Ameisensäure halte ich es doch für gewagt, dieselben ohne Weiteres als Zersetzungsproducte von Acrylsäure resp. Vinylcyanür durch Kalihydrat anzusehen; denn die Essigsäure *kann* auch durch die Einwirkung des Kalihydrats auf Dichloräthylchlorür :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CCl_3 \end{matrix} + (KOH)_4 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOK \end{matrix} + (ClK)_3 + (H_2O)_2,$$

welches *möglicherweise* dem Aethylidenchlorür noch beigemischt war, entstanden sein, und die Ameisensäure kann von Blausäure herrühren.

Wenn es gelingt, durch Behandeln von Vinylbromür mit Cyankalium Vinylcyanür zu erzeugen und dieses mit Cyanwasserstoff zu Aethencyanür zu verbinden, dann erst kann man mit Sicherheit behaupten, dafs der oben unter 3) angenommene Procefs vor sich gegangen ist. Vielleicht läfst sich aber auch nach der mit 2) bezeichneten Umwandlungsweise Vinylbromür mit Cyanwasserstoff vereinigen und das etwa entstehende Aethenbromürcyanür, aus dem durch Kalihydrat Fleischmilchsäure zu erhalten sein wird, mit Cyankalium in Aethencyanür zersetzen.

Ich erachte eine von diesen beiden Umwandlungsweisen für viel wahrscheinlicher, als die Umsetzung des Aethylidencyanürs in Aethencyanür, und meine, dafs man nach den Versuchen von Wichelhaus an die Möglichkeit des Uebergangs von Aethylidendicarbonsäure in Aethendicarbonsäure gar nicht mehr denken darf.

Ueber die Bildung der Bernsteinsäure von dem Aethylidenchlorür aus;

von *Maxwell Simpson* *).

Ich habe vor einigen Jahren gefunden, dafs man durch auf einander folgende Behandlung des Aethylenbromürs mit Cyankalium und mit Aetzkali gewöhnliche Bernsteinsäure erhält **). Diese Reaction ist seitdem durch Geuther bestätigt worden, welcher Aethylenchlorür an der Stelle des Aethylenbromürs anwendete ***).

Es schien mir Interesse zu bieten, festzustellen, ob das Aethylidenchlorür bei gleicher Behandlung dieselbe Säure oder nur eine damit isomere bilde. Man wäre natürlich geneigt, das letztere Resultat zu erwarten, da die Constitution des Aethylidenchlorürs von der des Aethylenchlorürs verschieden ist. Die folgenden Formeln verdeutlichen diese

*) Compt. rend. LXV, 351.

**) Philosophical Transactions f. 1861; diese Annalen CXXI, 153.

***) Diese Annalen CXX, 268.

Isomerie der beiden Chlorüre und die muthmafsliche Constitution der isomeren Säure, welche sich bilden könnte :

CH_2Cl $\vert$ CH_2Cl	CH_2Cy $\vert$ CH_2Cy	$CH_2(COOH)$ $\vert$ $CH_2(COOH)$
Aethylen-chlorür	Aethylen-cyanür	Gewöhnliche Bernsteinsäure.
CH_3 $\vert$ $CHCl_2$	CH_3 $\vert$ $CHCy_2$	CH_3 $\vert$ $CH(COOH)_2$
Aethyliden-chlorür	Aethyliden-cyanür	Isomere Säure.

Man mufs beachten, dafs bei der Umwandlung des Aethylencyanürs zu gewöhnlicher Bernsteinsäure die Gruppe COOH an die Stelle jeder Cyan-Gruppe tritt. Bei der Umwandlung des Aethylidencyanürs könnte man bei eben solcher Ersetzung jeder Cyan-Gruppe die Bildung einer isomeren Säure erwarten.

Zur Prüfung dieser Vermuthung wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Es wurden 1 Mol. gechlortes Aethylchlorür, welche Verbindung mit dem Aethylidenchlorür identisch ist, und 2 Mol. Cyankalium mit einer grofsen Menge Alkohol gemischt. Das Ganze wurde in einem zugeschmolzenen Kolben 27 Stunden lang auf 160 bis 180° erhitzt. Vorher war schon festgestellt worden, dafs eine erhöhte Temperatur dazu nöthig ist, die Reaction vor sich gehen zu lassen. Nach dieser Zeit wurde der Kolben geöffnet und sein Inhalt filtrirt. Das Filtrat wurde bei der Temperatur des Wasserbades mit festem Aetzkali so lange behandelt, als sich Ammoniak entwickelte. Dann wurde der Alkohol abdestillirt und dem Rückstand ein Ueberschufs von Salpetersäure zugesetzt. Es wurde bei niedriger Temperatur zur Trockne eingedampft und die freie organische Säure in Alkohol gelöst. Durch Auflösen in absolutem Alkohol und Krystallisiren aus Wasser wurde sie rein erhalten. Die erhaltene Menge war nicht sehr beträchtlich. Bei

100° getrocknet ergab diese Säure bei der Analyse die folgenden Resultate :

	berechnet		gefunden
C_4	48	40,67	40,86
H_6	6	5,10	5,25
O_4	64	54,23	—
	118	100,00.	

Die Zusammensetzung ist also die der Bernsteinsäure. Die folgenden Eigenschaften beweisen genügend, dafs diese Säure gewöhnliche Bernsteinsäure ist. Sie schmilzt bei 179° und sublimirt in höherer Temperatur in der Form von Nadeln. Die Dämpfe bewirken eingeathmet Husten und eine unangenehme Empfindung in den Nasenlöchern. Die neutralisirte Säure giebt auf Zusatz von Eisenchlorid einen reichlichen Niederschlag. Die letztere Reaction wurde vor und nach der Behandlung mit Salpetersäure mit dem gleichen Resultate versucht.

Die einzige Erklärung, welche ich für die Bildung der gewöhnlichen Bernsteinsäure bei der so eben besprochenen Reaction geben könnte, ist, dafs das Aethylidenchlorür bei dem Erhitzen mit Cyankalium sich theilweise zu Aethylenchlorür umgewandelt haben mag, indem 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor ihre Stellen vertauscht haben :

$$\begin{array}{l} CH_2H \\ | \\ CHCl_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}.$$

Nach dem Niederschreiben des Vorstehenden habe ich erfahren, dafs Wichelhaus *) die mit der wahren Bernsteinsäure isomere Säure durch Darstellung derselben von der Cyanpropionsäure aus erhalten hat. Die Unterschiede zwischen dieser neuen Säure und der gewöhnlichen Säure

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 247.

sind sehr markirte. Ihr Schmelzpunkt liegt um 40° niedriger, und neutralisirt giebt sie mit Eisenchlorid keinen Niederschlag.

Diese Untersuchung ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Notiz über eine neue Reaction der Eiweifskörper;

von Dr. *A. Froehde.*

Behandelt man die Eiweifskörper in festem Zustande mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure, so werden sie intensiv blau gefärbt. Unter Anderem zeigen die Schnitte von Samenkörnern, besonders der Getreidearten, sowie die Muskelfasern diese Reaction deutlich. Gewisse Reagentien verhindern die blaue Farbenerscheinung.

Berichtigungen zu Bd. CXLV.

S. 214, Z. 5 v. u. *lies* Aethyldiglycolamidsäure *statt* Aethylglycolamidsäure.

S. 218, Z. 2 v. u. *lies* ist flüchtig *statt* ist nicht flüchtig.

S. 231, Z. 1 v. u. *lies* Aethyldiglycolamidsäureäthers *statt* Aethylglycolamidsäureäthers.

Ausgegeben den 2. März 1868.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLVI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1868.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1868.

Inhaltsanzeige des CXLVI. Bandes.

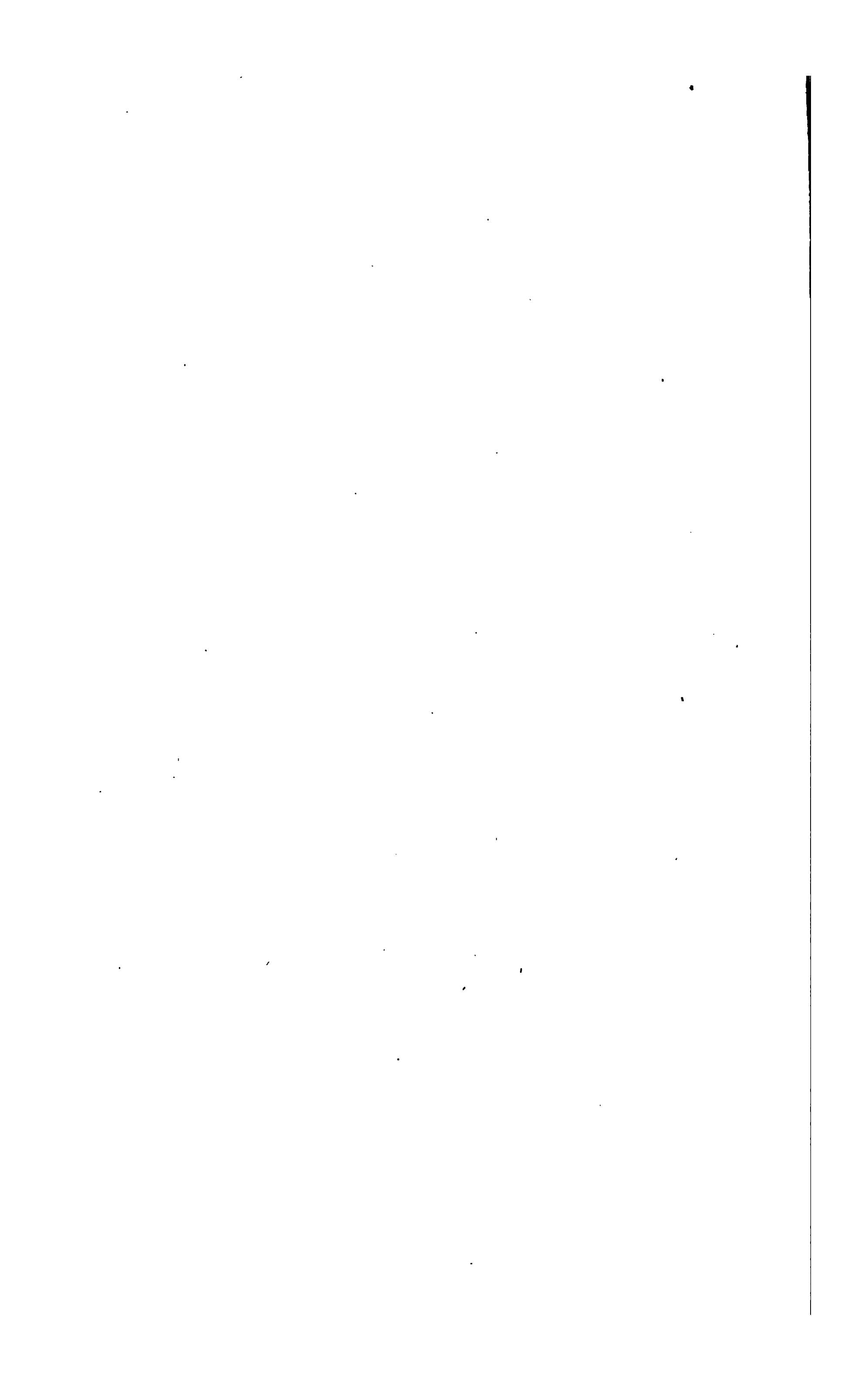
Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.



Seite



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVI. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über die Chinongruppe;

von *Carl Graebe.*

Die in die Gruppe des Chinons gehörenden Verbindungen sind wiederholt Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen; an die Entdeckung des Chinons (1838) durch Woskressensky und des Chloranils (1841) durch Erdmann reihen sich die Arbeiten von Wöhler, Laurent, Hofmann, Städeler und Hesse, welche die Chemie mit vielen interessanten Körpern bereichert haben. Mit diesen experimentellen Ergebnissen hielt aber die theoretische Erkenntnifs der Chinone nicht gleichen Schritt, und diese konnten sich daher nie eine bestimmte Stellung in dem chemischen Systeme erringen. Es sind zwar öfters Versuche gemacht worden, rationelle Formeln für die hierher gehörenden Verbindungen aufzustellen; doch war keine derselben im Stande, klar und ungezwungen Rechenschaft über das eigenthümliche Verhalten dieser Körper zu geben.

Vergleicht man die theoretischen Betrachtungen über die Chinone, die in der Arbeit von Strecker *) über Arbutin, in der von Hesse **) über die Chinongruppe, und in den Lehrbüchern von Kolbe, Gerhardt und Limpricht

*) Diese Annalen CVII, 232.

**) Daselbst CXIV, 329.

ausgesprochen sind, so sieht man, dafs denselben die gemeinschaftliche Idee zu Grunde liegt, das Chinon ($C_6H_4O_2$) sei eine aldehydartige Substanz und der Sauerstoff mithin in ihm ganz an Kohlenstoff gebunden. Kekulé *) sprach in seiner schönen Abhandlung über die Constitution der aromatischen Verbindungen eine ähnliche Ansicht aus, indem er im Chinon die offene Benzolkette annahm und demselben folgende Formel gab :

$$CO = CH - CH = CH - CH = CO.$$

Berücksichtigt man, dafs im Chinon auf sechs Kohlenstoffatome zwei Sauerstoff- und nur vier Wasserstoffatome vorhanden sind, so ist diese Anschauungsweise jedenfalls die nächstliegende, und es läfst sich nicht leugnen, dafs sie in manchen Beziehungen ganz gut mit den Thatsachen harmonirt. Es ergiebt sich aber als nothwendige Folgerung aus derselben, dafs in dem Chinon die sechs Kohlenstoffatome mit acht Valenzen verbunden wären, und dafs dasselbe als eine gesättigtere Verbindung wie Benzol und Hydrochinon anzusehen sei. Diese Folgerung liefs mir obige Ansicht sehr unwahrscheinlich erscheinen, da, wenn diese richtig wäre, beim Uebergang von Chinon in Hydrochinon durch reducirende Mittel aus der gesättigteren Verbindung die ungesättigtere entstehen würde. Ich habe deshalb das Chinon einer neuen Untersuchung unterworfen, um Klarheit über seine Constitution zu erlangen, und habe, gestützt auf meine Versuche, vor einiger Zeit in einer kurzen Notiz **) obiger Ansicht eine andere gegenüber gestellt, die ich im Folgenden ausführlicher begründen werde.

Das Chinon betrachte ich als ein Substitutionsproduct des Benzols, indem zwei Atome Wasserstoff in der Art durch

---

*) Diese Annalen CXXXVII, 129.

**) Zeitschrift für Chemie 1867, S. 39.

zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, dafs jedes der letzteren durch eine Valenz mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, während sie durch ihre beiden übrigen Verwandtschaftseinheiten unter einander verbunden sind, wie es folgende Formel ausdrückt :

$$C_6H_4\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right> \qquad\qquad C_6H_4\left\}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Chinon — Hydrochinon.

Vergleicht man mit derselben die danebenstehende Formel des Hydrochinons, so sieht man sogleich, wie sich der Uebergang der beiden Körper ineinander sehr einfach erklärt. Reducirende Mittel reifsen die beiden Sauerstoffatome des Chinons auseinander, und dadurch, dafs sich an jedes derselben ein Atom Wasserstoff anlagert, entsteht Hydrochinon. Durch oxydirende Mittel wird aus diesem Chinon regenerirt, indem die beiden Wasserstoffe der Hydroxyle weggenommen werden und die Sauerstoffatome sich wieder mit einander verbinden. Nach der älteren Ansicht ist dagegen der Uebergang von Chinon in Hydrochinon schwer verständlich, da bei der Reduction eines Körpers, der Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthält, für jedes derartige Sauerstoffatom, wie beim Uebergang von Aceton in Isopropylalkohol, immer zwei Wasserstoffatome hinzutreten und man also die Bildung eines Körpers $C_6H_8O_2$ hätte erwarten müssen.

Eine weitere Stütze für meine Ansicht habe ich in dem Verhalten des Phosphorchlorids gegen Tetrachlorchinon aufgefunden. Denkt man sich in letzterem die beiden Sauerstoffatome durch Chlor ersetzt,

$$C_6Cl_4\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right> \qquad\qquad C_6Cl_4\left\}\begin{matrix}Cl\quad Cl\\Cl\quad Cl\end{matrix}\right.$$

Tetrachlorchinon

so sieht man, dafs meiner Formel nach zwei von den vier an Stelle von Sauerstoff getretenen Chloratomen ohne jeden Zusammenhang mit dem übrigen Atomcomplex sind, sich

daher loslösen müssen. Die Reaction verläuft in der That so, man erhält Hexachlorbenzol und freies Chlor und nicht die Verbindung C_6Cl_8.

Als ferneren Beweis führe ich das Verhalten der äthylirten und acetylirten Hydrochinone an, die, wie unten ausführlich mitgetheilt wird, aus den Hydrochinonen durch Vertretung der Hydroxylwasserstoffe durch Aethyl und Acetyl entstehen.

Aus dem Tetrachlorhydrochinon erhält man auf diese Art folgende Verbindungen :

$$C_6Cl_4\begin{cases} O \cdot C_2H_5 \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6Cl_4\begin{cases} O \cdot C_2H_3O \\ O \cdot C_2H_3O \end{cases}$$

Biäthyltetrachlorhydrochinon — Biacetyltetrachlorhydrochinon,

aus denen in Uebereinstimmung mit meiner Ansicht sich nur dann ein chinonartiger Körper bildet, wenn das Aethyl und das Acetyl hinweggenommen werden. Oxydirende Mittel, wie Eisenchlorid, salpetersaures Silber, kalte rauchende Salpetersäure, die mit Leichtigkeit aus Hydrochinon Chinon bilden, verändern diese Verbindungen nicht; nur bei Anwendung sehr heftig oxydirender Substanzen wird Tetrachlorchinon erzeugt, indem die Aethyl- und Acetylgruppe vorher zerstört werden.

Aus den angeführten Thatsachen folgt, dafs meine Ansicht besser das Verhalten des Chinons erklärt, als die Annahme, der Sauerstoff sei in ihm ganz an Kohlenstoff gebunden. Ich halte es aber trotzdem für nothwendig, noch etwas näher auf die letztere Anschauungsweise einzugehen, um von vornherein den Einwand zu widerlegen, dafs ich keine Rücksicht auf einen speciellen Fall genommen hätte, welcher im Stande ist, dieselbe in Einklang mit dem chemischen Verhalten des Chinons zu bringen.

Will man die Ansicht, im Chinon sei der Sauerstoff mit beiden Valenzen mit Kohlenstoff vereinigt, auf die Constitution

des Benzols, die Kekulé aufgestellt hat, zurückführen, so ergeben sich zwei Möglichkeiten: entweder das Chinon ist, wie Kekulé es früher annahm, ein Derivat der offenen Kette, oder man hat es den s. g. Additionsproducten anzureihen. Die erste Annahme, der die schon oben gegebene Formel entspricht, ist durch die vorhergehende Betrachtung vollständig widerlegt; die zweite dagegen ist der specielle Fall, auf den ich hier näher eingehen will.

Betrachtet man das Chinon als Additionsproduct, so hat es folgende Zusammensetzung:

```
      H
      C
    //  \
  HC     C = O
   |     |
  HC     C = O
    \\  /
      C
      H
```

Es leitet sich alsdann von demselben Kohlenwasserstoff C_6H_8 ab, wie das Benzolbichlorid $C_6H_6Cl_2$ und die Hydrophtalsäure $C_6H_6(CO_2H)_2$, da in diesen auch, wie ich in der folgenden Abhandlung ausführlich entwickeln werde, einmal die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Benzolkerns in eine einfache übergegangen ist. Für diese Anschauung kann man anführen, dafs sie das Verhalten des Chinons, mit Berücksichtigung der Eigenschaften der Additionsproducte, zu erklären im Stande ist. Der Uebergang von Chinon in Hydrochinon läfst sich dem Verhalten der Chinasäure, $C_6H_7(CO_2H)$, und des Benzolhexachlorids, $C_6H_6Cl_6$, gegen Jodwasserstoff an die Seite stellen, da hierbei durch dieses Reductionsmittel weniger gesättigte Verbindungen, nämlich Benzoësäure und Benzol entstehen. Das Verhalten des Chinons gegen Fünffach-Chlorphosphor kann man aus dem Bestreben der Additionsproducte, sich in Körper vom Benzoltypus zu verwandeln, erklären und sich auf die Entstehung von Benzoylchlorid

durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrophtalsäure berufen.

Diese Erklärungen sind aber weniger einfach und klar wie diejenigen, welche sich aus der Formel $C_6H_4\left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle$ ergeben, und daher halte ich schon aus diesem Grunde die Annahme, das Chinon sei ein Additionsproduct, für wenig wahrscheinlich. Berücksichtigt man aber ferner, dafs alle aromatischen Additionsproducte sich leicht wieder in Verbindungen vom Benzoltypus verwandeln und weniger beständig sind wie diese, so ergiebt sich ihre völlige Unhaltbarkeit. Denn die Chinone zeigen gerade die entgegengesetzte Eigenschaft, sie sind viel stabiler als die Hydrochinone, von denen einige, wie die Hydrochloranilsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft wieder in die entsprechenden Chinone verwandelt werden.

Die Ansicht, dafs im Chinon der Sauerstoff ganz mit Kohlenstoff verbunden ist, glaube ich nun vollständig widerlegt zu haben, und wende mich daher jetzt zur Beurtheilung einer anderen Anschauungsweise über die Constitution desselben.

Malin gab in einer Arbeit über Rufigallussäure *) folgende Formeln :

$$C_6\left(\begin{matrix} H \\ (HO)_2 \end{matrix}\right) \atop H \Big\} \cdot \text{Chinon}; \qquad C_6\left(\begin{matrix} H \\ (HO)_2 \end{matrix}\right) \atop H \Big\} H_2 \text{ Hydrochinon};$$

Carius **) betrachtet das Bichlorchinon und das Bichlorhydrochinon als :

$$C_6H_2(OCl)_2 \quad \text{und} \quad C_6H_4(OCl)_2.$$

Beide Ansichten stimmen darin überein, dafs sie das Chinon als die Bioxyverbindung eines Kohlenwasserstoffs C_6H_4

*) Diese Annalen CXLI, 349.

**) Daselbst CXLI, 321.

anseben, und führen für die vierfach-gechlorten Verbindungen zu den Formeln :

$$\underset{\text{Tetrachlorchinon}}{C_6Cl_2(OCl)_2} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Tetrachlorhydrochinon.}}{C_6Cl_2H_2(OCl)_2}$$

Es genügt, auf die Eigenschaften des Tetrachlorhydrochinons hinzuweisen, um die Unrichtigkeit derselben darzuthun. Wie schon erwähnt, ist es mir gelungen, an Stelle der beiden Wasserstoffatome im Tetrachlorhydrochinon Aethyl und Acetyl einzuführen; durch Jodwasserstoff werden diese Radicale wieder herausgenommen. Das Tetrachlorhydrochinon ist daher unzweifelhaft Bioxytetrachlorbenzol $C_6Cl_4(OH)_2$ und nicht $C_6Cl_2H_2(OCl)_2$. Auch die Formel $C_6Cl_2(OCl)_2$ steht nicht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Tetrachlorchinons, da die organischen Verbindungen, in denen Chlor mit Sauerstoff verbunden ist, wie im essigsauren Chlor, $CH_3(CO)OCl$, sehr unbeständig sind. Malin hat für seine Formeln keine Gründe angegeben; Carius dagegen stützt sich auf die Bildung des Bichlorchinons bei Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Benzol. Er nimmt an, nach folgender Gleichung entstehe zuerst Bichlorhydrochinon :

$$C_6H_6 + O\left\{\begin{matrix}OCl\\OCl\end{matrix}\right. = OH_2 + C_6H_4(OCl)_2,$$

aus dem sich dann durch Oxydation Bichlorchinon bilde. Ich stimme darin mit ihm überein, dafs die Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol durch obige Gleichung auszudrücken ist; nur betrachte ich den so gebildeten Körper $C_6H_4(OCl)_2$ nicht als Bichlorhydrochinon, sondern ich bin der Ansicht, dafs er erst in dieses übergeht, indem die beiden Chloratome mit zwei Wasserstoffatomen ihre Plätze wechseln. Das so gebildete Bichlorhydrochinon $C_6H_2Cl_2(OH)_2$ geht dann in Bichlorchinon $C_6H_2Cl_2(O_2)$ über. Einen ähnlichen Austausch innerhalb des Moleculs nehme ich auch bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Trichlorchinon an, wie ich weiter unten zeigen werde.

Im Folgenden wende ich mich jetzt den experimentellen Ergebnissen meiner Arbeit zu und werde bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen zeigen, dafs die Ansicht, das Chinon sei ein Benzol, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe $(O_2)''$ ersetzt sind, das Verhalten aller seiner Derivate erklärt.

I. *Darstellung des Chloranils.*

Das beste Material zur Darstellung des Chloranils ist jetzt unstreitig der Phenylalkohol, und zwar der krystallisirte, da bei diesem die Ausbeute besser ausfällt, wie bei unreinem, und der Preis des verbrauchten chlorsauren Kali's mehr in Betracht zu ziehen ist, als der des Phenols. Ursprünglich habe ich die von Hofmann *) gegebene Vorschrift befolgt und das chlorsaure Kali in ein Gemisch von Phenol und Salzsäure eingetragen. Da aber bei Darstellung gröfserer Mengen häufig Explosionen auftreten, wie diefs Hofmann schon beobachtet hat, und der sich entwickelnde Geruch überaus unangenehm ist, so habe ich später folgendes Verfahren eingeschlagen, bei dem alle Explosionen vermieden werden und sich viel weniger durch ihren heftigen Geruch belästigende Dämpfe entwickeln.

Man bringt gewöhnliche rohe Salzäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in eine Schale und trägt ein Gemenge von 1 Th. Phenol und 4 Th. chlorsaurem Kali nach und nach ein, indem man die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt. Es scheiden sich hierbei sehr bald roth gefärbte Krystalle auf der Oberfläche aus. Nachdem man obiges Gemenge eingetragen hat, giebt man noch so lange chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis die rothe Farbe der Krystalle in eine gelbe übergegangen ist.

---

*) Diese Annalen LII, 57.

Man wascht alsdann dieselben zuerst mit Wasser aus und entfernt nachher mittelst kalten Alkohols die schmierigen Beimengungen. Das Ausziehen mit Alkohol wird so lange fortgesetzt, bis er ungefärbt abläuft.

Die so erhaltenen gelben Krystalle sind nicht, wie man bisher annahm, reines oder nahezu reines Tetrachlorchinon, sondern bestehen aus einem Gemenge von Tetra- und Trichlorchinon. Bei den verschiedensten Darstellungen, sowohl nach der Vorschrift von Hofmann, wie nach der meinigen, war die Menge des Trichlorchinons stets eine sehr bedeutende; in der Regel betrug sie ungefähr die Hälfte der ganzen Ausbeute.

Als Beleg führe ich folgende Chlorbestimmungen des mit kaltem Alkohol vollkommen ausgewaschenen und dann einmal aus Alkohol umkrystallisirten Chloranils an.

1. 0,1568 Grm. gaben 0,3405 AgCl.

2. 0,2031 Grm. gaben 0,4441 AgCl.

	berechnet für		gefunden	
	$C_6Cl_4O_2$	$C_6Cl_3HO_2$	1.	2.
Cl	57,72	50,35	53,56	54,10.

Zu demselben Resultate gelangte ich, als ich an Stelle von Phenylalkohol die Phenolsulfosäure zur Darstellung des Chloranils anwandte. Dafs auch andere Chemiker ein ähnliches Gemisch unter Händen hatten, folgt aus einer Reihe von Analysen des Chloranils und Hydrochloranils, in denen der Chlorgehalt zu gering, die Kohlenstoffmenge zu hoch gefunden wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lassen sich die beiden Gemengtheile nicht trennen; ich habe sie deshalb, um sie von einander zu scheiden, in die entsprechenden Hydrochinonverbindungen übergeführt. Das nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol erhaltene Product wurde zu diesem Zweck in Wasser suspendirt und dann schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit gesättigt war; nach

12- bis 24stündigem Stehen waren die gelben Krystalle in weifse verwandelt. Kocht man das rohe Chloranil mit einer Lösung von schwefliger Säure, statt sie mit derselben bei gewöhnlicher Lufttemperatur stehen zu lassen, so erfolgt die Umwandlung zwar schneller, aber es wird mehr schweflige Säure verbraucht und die entstehenden Krystalle sind nicht weifs oder schwach gelblich, sondern stark bräunlich gefärbt.

Nachdem die gechlorten Chinone sich vollständig in die Hydroverbindungen umgewandelt haben, was man daran erkennt, dafs die gelben Krystalle völlig verschwunden sind, kocht man die erhaltene Masse wiederholt mit Wasser aus und filtrirt heifs. Aus dem Filtrat setzen sich, je nach dem Grade der Concentration, sofort nach dem Erkalten oder nach längerer Zeit, zuweilen erst nach einigen Tagen, grofse Krystalle von *Trichlorhydrochinon* ab, welches, wie die weiter unten angeführten Analysen beweisen, sogleich rein erhalten wird. Will man nicht die Hydroverbindung, sondern Trichlorchinon gewinnen, so ist es unnöthig, ersteres auskrystallisiren zu lassen. Man läfst in das heifse Filtrat, welches das Trichlorhydrochinon enthält, langsam, am Besten durch einen Tropftrichter, rauchende Salpetersäure einfliefsen. Das Trichlorchinon scheidet sich in leichten gelben Krystallen an der Oberfläche aus, während Stickoxyd entweicht. Man giebt so lange Salpetersäure zu, als Ausscheidung von Trichlorchinon stattfindet, filtrirt dann ab und wascht mit Wasser aus. Ich habe mich mit Vortheil bei gröfserer Menge an Stelle von Papierfiltern einer Glaskugel bedient, die in den Trichter hineingelegt wurde. Die Umwandlung des Trichlorhydrochinons in die Chinonverbindung kann man auch durch Kochen der Lösung mit Eisenchlorid bewirken. Hat man das Trichlorhydrochinon auskrystallisiren lassen, so gewinnt man das in der Mutterlauge zurückgebliebene am Besten

dadurch, dafs man es in Trichlorchinon verwandelt, welches in Wasser kaum löslich ist.

Die Krystalle, von denen die Lösung des Trichlorhydrochinons abfiltrirt wurde, werden wiederholt mit heifsem Wasser ausgewaschen und bestehen dann der Hauptmenge nach aus *Tetrachlorhydrochinon.* Demselben haftet aber mit solcher Hartnäckigkeit Trichlorhydrochinon an, dafs nach sehr häufigem Auskochen mit Wasser und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, Essigsäure, Benzol oder Petroleum stets der Chlorgehalt etwas zu niedrig ausfiel (0,5 bis 1 pC.). So leicht es ist, reines Trichlorhydrochinon darzustellen, so schwierig ist es, die Tetrachlorverbindung *) vollkommen rein zu erhalten. Dasselbe gilt natürlich auch von dem Tetrachlorchinon, welches man aus seiner Hydroverbindung eben so darstellt, wie das Trichlorchinon aus dem Trichlorhydrochinon, nur mit dem Unterschied, dafs man das Tetrachlorhydrochinon wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser in letzterem blofs mechanisch vertheilen kann. Diese Umwandlung gelingt auch sehr gut, wenn man es mit Salzsäure übergiefst und dann chlorsaures Kali zugiebt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. In beiden Fällen bedient man sich, wie oben, zweckmäfsig eines Trichters mit einer Glaskugel statt eines Filters.

Mono- oder Bichlorchinon habe ich bisher nicht in dem aus Phenol erhaltenen Chloranil **) auffinden können; mir

*) Städeler fand gleichfalls bei der Analyse des Tetrachlorhydrochinons zu viel Kohlenstoff.

**) Das Wort Chloranil werde ich im Folgenden immer für das Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon gebrauchen, welches man direct durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenol und andere aromatische Verbindungen erhält. Ich habe mich überzeugt, dafs das aus Salicin entstehende Chloranil gleichfalls aus Tri-Tetrachlorchinon besteht.

scheint daher die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenylsäure in der Art zu verlaufen, dafs zuerst Trichlorphenol gebildet wird, aus dem dann Trichlorchinon entsteht. Letzteres wird zum Theil weiter zu Tetrachlorchinon chlorirt.

II. *Tetrachlorchinon.*

Verhalten des Tetrachlorchinons gegen Phosphorchlorid. — Erhitzt man Tetrachlorchinon und Phosphorchlorid in einem offenen Gefäfs, so sublimiren beide Körper ohne auf einander einzuwirken; erwärmt man sie dagegen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180 bis 200°, so verschwinden die gelben Blättchen und es bildet sich Phosphoroxychlorid. Der Röhreninhalt bestand aber fast nur aus schmierigen kohligen Producten, so dafs ich auf diesem Wege zu keinem Resultat gelangte. Ich habe deshalb, um einen glatteren Verlauf der Reaction zu bewirken, Phosphoroxychlorid beigemengt und dadurch auch vollständig diesen Zweck erreicht. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen von 1 Gewichtstheil Tetrachlorchinon, 2½ Gewichtsth. PCl_5 und 2½ Gewichtsth. $POCl_3$ auf 180 bis 200° enthielt die Röhre lange Nadeln, die in einer gelb gefärbten Flüssigkeit ausgeschieden waren. Beim Aufblasen der Röhre entwich etwas Salzsäure und ziemlich viel Chlor, welches letztere sich noch reichlicher beim gelinden Erwärmen entwickelte. Die Salzsäure verdankte unzweifelhaft ihre Entstehung einer geringen Beimengung von Trichlorchinon. Der flüssige Inhalt der Röhre wurde von den Krystallen durch Abtropfen getrennt, letztere zuerst mit Wasser, nachher mit verdünnter Kalilauge gewaschen und endlich durch Sublimation gereinigt. Die so erhaltenen langen farblosen Nadeln sind in Wasser unlöslich; von kaltem Alkohol werden sie schwer, leichter von siedendem und von Aether gelöst. Alkalien, Salpetersäure und Schwefel-

säure greifen sie nicht an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 220 bis 222°.

1) 0,3050 Grm. gaben 0,2823 CO_2 und 0,0036 H_2O.

2) 0,2043 Grm. gaben 0,6065 AgCl und 0,0072 Ag.

Diese Zahlen führen zur Formel C_6Cl_6 :

	berechnet			gefunden
C_6	72	25,35		25,28
Cl_6	213	74,65		74,51
	285	100,00	H	0,13
				99,92.

Eigenschaften und Analyse lassen keinen Zweifel, dafs dieser Körper mit dem von Hugo Müller*) aus dem Benzol dargestellten Perchlorbenzol **) identisch ist.

Die von den Krystallen abgetropfte Flüssigkeit bestand, wie eine fractionirte Destillation bewies, aus Phosphoroxychlorid, in dem etwas Fünffach-Chlorphosphor gelöst war. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Tetrachlorchinon ist demnach Perchlorbenzol, Phosphoroxychlorid und freies Chlor entstanden, entsprechend folgender Gleichung :

$$C_6Cl_4(O_2)'' + 2\,PCl_5 = C_6Cl_6 + Cl_2 + 2\,POCl_3.$$

Einwirkung von Chloracetyl auf Tetrachlorchinon. — Tetrachlorchinon wurde mit ungefähr dem doppelten Gewichte Chloracetyl in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt; zwischen 160 und 180° fand Einwirkung statt, die gelben Blättchen des Chloranils waren verschwunden und beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Salzsäure. Nachdem ich das Erwärmen so lange fortgesetzt hatte, bis sich keine gelben Krystalle mehr wahrnehmen liefsen, wurde der Röhreninhalt, der fast ganz erstarrt war, zuerst mit Wasser

---

*) Zeitschr. f. Chemie 1864, 40.

**) Da das Trichlorchinon unter denselben Umständen gleichfalls Perchlorbenzol giebt, so kann man zur Darstellung des letzteren direct das Chloranil verwenden.

und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Die zurückbleibenden glänzenden Prismen, die mit geringen Mengen verkohlter Substanz verunreinigt waren, wurden der Sublimation unterworfen.

Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 245° C. und stimmten in allen Eigenschaften genau mit dem weiter unten beschriebenen, aus Tetrachlorhydrochinon und Chloracetyl entstehenden *Biacetyltetrachlorhydrochinon* $C_6Cl_4(O.C_2H_3O)_2$ überein.

1) 0,2720 Grm. gaben 0,0444 H_2O und 0,3612 CO_2.

2) 0,2522 Grm. gaben 0,4291 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	36,14	36,25
H_6	6	1,81	1,82
Cl_4	142	42,77	42,31
O_4	64	19,28	—
	332	100,00.	

Die oben beschriebene Reaction erkläre ich mir folgendermafsen. Indem das Chloracetyl auf Tetrachlorchinon wirkt, werden die beiden Sauerstoffatome in letzterem aus einander gerissen und an das eine lagert sich Acetyl, an das andere Chlor :

$$C_6Cl_4\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!> + C_2H_3O, Cl = C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\OCl\end{cases}.$$

Auf diese so gebildete hypothetische Verbindung wirkt ein zweites Molocul Chloracetyl, gemäfs folgender Gleichung :

$$C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\OCl\end{cases} + C_2H_3OCl = C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + Cl_2$$

Biacetyltetrachlorhydrochinon.

Es entsteht Biacetyltetrachlorhydrochinon, welches sich nicht weiter ändert, und freies Chlor, welches vermuthlich auf überschüssiges Chloracetyl einwirkt, da nicht Chlor, sondern Salzsäure beim Oeffnen der Röhre entweicht. Man könnte auch annehmen, dafs das in obiger hypothetischer

Verbindung mit Sauerstoff verbundene Chlor sich gegen Wasserstoff austausche, der aus dem überschüssigen Chloracetyl hergenommen würde, und dafs sich als zweites Zwischenglied Monoacetyltetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4\begin{cases}O . C_2H_3O \\ OH\end{cases}$, bilde, welches dann durch Chloracetyl in das erhaltene Endproduct übergeführt wird.

Für die letztere Auffassung spricht das Verhalten des Chloracetyls gegen Trichlorchinon; hierbei entsteht nicht die Biacetylverbindung des Trichlorhydrochinons, sondern die des Tetrachlorhydrochinons.

Ich erkläre mir diefs in der Art, dafs ich annehme, zuerst wird, wie oben, der Sauerstoff auseinander gerissen :

$$\underset{\text{Trichlorchinon}}{C_6Cl_3H\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}>} + C_2H_3O, Cl = \underset{\text{hypothet. Verbindung}}{C_6Cl_3H\left.\begin{matrix}O . C_2H_3O\\OCl\end{matrix}\right\}}$$

und der so entstandene Körper geht dadurch, dafs das Chlor, welches mit Sauerstoff verbunden ist, und das dem Benzolkern angehörende Wasserstoffatom ihre Plätze tauschen, in Monoacetyltetrachlorhydrochinon über :

$$C_6Cl_3H\left.\begin{matrix}O . C_2H_3O\\OCl\end{matrix}\right\} = C_6Cl_4\begin{cases}O . C_2H_3O\\OH\end{cases}.$$

Aus diesem zweiten Zwischenproducte entsteht dann die entsprechende Biacetylverbindung :

$$\underset{\text{Monoacetyltetrachlor-hydrochinon}}{C_6Cl_4\begin{cases}O . C_2H_3O\\OH\end{cases}} + C_2H_3OCl = \underset{\text{Biacetyltetrachlor-hydrochinon.}}{C_6Cl_4\begin{cases}O . C_2H_3O\\O . C_2H_3O\end{cases}} + HCl$$

Eine Reaction, die diesen beiden an die Seite zu stellen ist, wurde von Wöhler beobachtet, indem er fand, dafs Salzsäure und Chinon *Monochlorhydrochinon* geben. Vermuthlich entsteht auch hier als Zwischenproduct der Körper $C_6H_4\begin{cases}OCl\\OH\end{cases}$, aus dem sich dann durch Austausch der Plätze zwischen Chlor und Wasserstoff Monochlorhydrochinon

$C_6H_3Cl\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ bildet. Dafs auch die Entstehung von Bichlorchinon aus Benzol und chloriger Säure Folge einer ähnlichen Umlagerung ist, wurde schon in der Einleitung angeführt.

Verhalten der schwefligen Säure gegen Chloranil in alkoholischer und essigsaurer Lösung. — Hesse *) beschreibt einen Körper, den er durch Einleiten von schwefliger Säure in Alkohol, in dem Chloranil suspendirt war, erhalten hat und den er Biquadrichloräthylhydrochinon,

$$C_6H(C_2H_5)Cl_4O_2,\ C_6H_2Cl_4O_2$$

nennt. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Formel und der Umstand, dafs Hesse mit rohem Chloranil gearbeitet hat, führten mich auf die Vermuthung, obige Substanz sei ein Gemenge von Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon. Auch die von Hesse angeführten Eigenschaften seiner Verbindung stimmen hiermit überein.

Ich habe den Versuch wiederholt und Krystalle erhalten, auf welche die Beschreibung des Biquadrichloräthylhydrochinon genau stimmt.

0,2401 Grm. gaben 0,5180 AgCl.

	gefunden	berechnet für $C_6Cl_4(OH)_2$	$C_6Cl_3H(OH)_2$	Hesse's Verbind.
Cl	53,4	57,2	49,9	54,2.

Dafs dieser Körper aber keine bestimmte chemische Verbindung ist, dafs er aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon besteht, läfst sich leicht beweisen. Kocht man ihn mit Wasser aus und filtrirt heifs, so setzen sich aus dem Filtrat Krystalle ab, die bei 134⁰ schmelzen und in allen Eigenschaften mit dem Trichlorhydrochinon übereinstimmen.

0,2799 Grm. gaben 0,3435 CO_2 und 0,0446 H_2O.

	berechnet für $C_6Cl_3H(OH)_2$	gefunden
C	33,7	33,5
H	1,4	1,7.

*) Diese Annalen CXIV, 309.

Die bei dem Auskochen mit Wasser zurückgebliebenen Krystalle unterschieden sich in Nichts von dem Tetrachlorhydrochinon, welches durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure aus Chloranil erhalten wird. Bei der Analyse wurde der Kohlenstoff gleichfalls etwas zu hoch gefunden.

0,2352 Grm. gaben 0,0257 H und 0,2580 CO_2.

	berechnet für $C_6Cl_4(OH)_2$	gefunden	Hesse's Verbindung verlangt :
C	29,1	29,9	32,1
H	0,8	1,2	1,5.

Obwohl aus diesen Angaben mit Sicherheit folgt, dafs das Biquadrichloräthylhydrochinon keine bestimmte chemische Verbindung ist, sondern aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon besteht, so habe ich, um allen Zweifel darüber zu beseitigen, sowohl Trichlorchinon, wie annähernd reines Tetrachlorchinon in Alkohol suspendirt und mit schwefliger Säure behandelt. Das Trichlorchinon gab Trichlorhydrochinon, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Aus dem Tetrachlorchinon erhielt ich eine Hydroverbindung, die bei einer Chlorbestimmung folgende Zahlen gab :

0,2103 Grm. gaben 0,4733 AgCl.

	gefunden	$C_6Cl_4(OH)_2$ verlangt :
Cl	56,0	57,2.

Sie bestand also aus Tetrachlorhydrochinon, das denselben Grad von Reinheit zeigte, wie die angewandte Chinonverbindung.

Dafs der von Hesse durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Chloranil, welches in Essigsäure suspendirt war, erhaltene und von ihm mit dem Namen Biquadrichloracetylhydrochinon belegte Körper aus dem nämlichen Gemenge bestand, wie das Biquadrichloräthylhydrochinon, folgt schon aus den übereinstimmenden Eigenschaften beider Substanzen. Bei der Wiederholung des Versuchs ergab sich aus dem

Verhalten der gewonnenen Krystalle, dafs diefs in der That der Fall ist. Durch kochendes Wasser liefsen sie sich, wie oben, in Tri- und Tetrachlorhydrochinon trennen.

III. *Tetrachlorhydrochinon.*

Salze und Aether. — Bisher waren aus dem Hydrochinon oder einem Derivat desselben keine Verbindungen erhalten worden, in denen die beiden Hydroxylwasserstoffe durch Metalle oder organische Radicale ersetzt sind; man wufste nur, dafs sie sich in Alkalien auflösen. Ich habe den Aethyläther und die Acetylverbindung dargestellt, um erstens den sicheren experimentellen Beweis zu liefern, dafs die Hydrochinone auch ihrem Verhalten nach als Bioxybenzole angesehen werden müssen, und um gleichzeitig, wie schon oben geschehen, die Eigenschaften der erhaltenen Körper als Stützen für meine Formel des Chinons anzuführen.

Das *Kalisalz* $C_6Cl_4(OK)_2$ bildet sich beim Auflösen von Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge; da die Substanz in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich rasch zersetzt, so habe ich sie selbst nicht in reinem Zustand erhalten können, und mich darauf beschränkt, die Richtigkeit obiger Formel durch die Analyse des aus ihr erhaltenen Aethyläthers zu beweisen. Die wässerige Lösung des Kalisalzes, aus der durch Salzsäure wieder Tetrachlorhydrochinon gefällt wird, ist Anfangs farblos und nimmt auch keine Färbung an, wenn man die Gegenwart von atmosphärischer Luft verhindert. Ist diefs nicht der Fall, so wird sie sehr rasch rothbraun und nach längerem Stehen scheiden sich Krystalle von chloranilsaurem Kali aus. Am Schnellsten geht diese Umwandlung vor sich, wenn man die Flüssigkeit in einer flachen Schale erwärmt. Aus dem Gesagten folgt nun offenbar, dafs der Sauerstoff der Luft wesentlich bei diesem Vorgang ist, und

man daher durch folgende Gleichung die Bildung von chloranilsaurem Kali ausdrücken kann :

$$2\,C_6Cl_4\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + 2\,H_2O + O_2 = 2\,C_6Cl_2(OK)_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!> + 4\,HCl$$

chloranils. Kali.

Tetrachlorhydrochinonbiäthyläther, $C_6Cl_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$. — Tetrachlorhydrochinon wurde mit 2 Mol. KHO, etwas mehr wie 2 Mol. Jodäthyl und einer dem letzten nahezu gleichen Gewichtsmenge Alkohol zwei bis drei Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die zugeschmolzene Röhre neben Krystallen von Jodkalium lange Nadeln einer organischen Verbindung. Auf dem Wasserbade wurde das überschüssige Jodäthyl und der Alkohol verdampft, dann mit Wasser das Jodkalium entfernt und die zurückbleibende Masse aus warmem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln ausschied. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, reichlich in kochendem Alkohol und Aether, weniger in kaltem Alkohol. Sie sublimiren unzersetzt und schmelzen bei 112°.

0,2962 Grm. gaben 0,4327 CO_2 und 0,0037 H_2O.

0,2238 Grm. gaben 0,4135 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	39,5	39,8
H_{10}	10	3,3	3,5
Cl_4	142	46,7	45,8
O_2	32	10,5	—
	304	100,0.	

Aus den Analysen ersieht man, dafs auch der Aether noch eine chlorärmere Verbindung beigemengt enthält, von der ihn das Umkrystallisiren aus Alkohol nicht befreit hat, gerade wie es beim Tetrachlorhydrochinon selbst der Fall ist. Der beobachtete Schmelzpunkt kann daher nicht als der des ganz reinen Tetrachlorhydrochinonbiäthyläthers gelten, welcher vermuthlich erst etwas höher schmilzt.

Die erhaltene Verbindung ist sehr beständig, sie wird von kochender Kalilauge nicht verändert; kalte rauchende Salpetersäure löst sie auf ohne sie zu oxydiren, und durch Wasser läfst sie sich aus dieser Lösung wieder ausfällen.

Mit Jodwasserstoff auf 130 bis 140^0 erhitzt erhält man wieder Tetrachlorhydrochinon und Jodäthyl :

$$C_6Cl_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,HJ = C_6Cl_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,JC_2H_5.$$

Es kann daher, wie ich es schon in der Einleitung ausgesprochen habe, keinem Zweifel unterliegen, dafs das Tetrachlorhydrochinon als Tetrachlorbioxybenzol anzusehen ist.

Aus dem Kalisalz bildet sich der Aethyläther nach folgender Gleichung :

$$C_6Cl_4\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + 2\,C_2H_5J = C_6Cl_4\begin{cases}O\,.\,C_2H_5\\O\,.\,C_2H_5\end{cases} + 2\,JK.$$

Es ist das erste Beispiel, welches zeigt, dafs auch in den Bioxyverbindungen der aromatischen Reihe die Wasserstoffatome der Hydroxyle sich durch Aethyl ersetzen lassen.

Biacetyltetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4\begin{cases}O\,.\,C_2H_3O\\O\,.\,C_2H_3O\end{cases}$. — Chloracetyl wirkt schon in der Kälte auf Tetrachlorhydrochinon und es entweicht dabei Salzsäure in Strömen. Um die Reaction zu vollenden habe ich das Gemenge von Tetrachlorhydrochinon und einem Ueberschufs von Chloracetyl mit aufsteigendem Kühlrohre so lange erhitzt, bis die Einwirkung aufhörte. Das überschüssige Chloracetyl wurde abdestillirt, die zurückbleibenden Krystalle zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und durch Sublimation gereinigt. Man erhält lange farblose glänzende Nadeln, die bei 245^0 schmelzen, sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol und Aether, etwas reichlicher in siedendem Alkohol lösen.

0,2415 Grm. gaben 0,3229 CO_2 und 0,0439 H_2O.

0,1495 Grm. gaben 0,2555 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	36,14	36,45
H_6	6	1,81	1,99
Cl_4	142	42,77	42,32
O_4	64	19,28	—
	332	100,00.	

Der Körper ist also Biacetyltetrachlorhydrochinon und hat sich nach folgender Gleichung gebildet :

$$C_6Cl_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,Cl.C_2H_3O = C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + 2\,HCl.$$

Er läfst sich ohne Zersetzung sublimiren und wird von kochender concentrirter Kalilauge nur sehr langsam angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst ihn schon in der Kälte und auf Zusatz von Wasser fällt er unverändert wieder aus. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure wird er dagegen in Tetrachlorchinon übergeführt, indem die Acetylgruppen zerstört werden.

Dafs man diese Verbindung auch durch Einwirkung von Chloracetyl auf Tetrachlorchinon erhält, habe ich schon oben angeführt.

Verhalten des Tetrachlorhydrochinons gegen Phosphorchlorid. — Erhitzt man ein Gemenge von Tetrachlorhydrochinon mit 2 Mol. Phosphorchlorid, so entweicht Salzsäure, es destillirt dann Phosphoroxychlorid und zuletzt sublimiren Krystalle, die, nachdem sie durch Waschen mit Wasser und Sublimiren gereinigt waren, in allen Eigenschaften mit dem Perchlorbenzol übereinstimmten, sich also nach folgender Gleichung gebildet hatten :

$$C_6Cl_4(OH)_2 + 2\,PCl_5 = C_6Cl_6 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Die Verwirklichung dieser Reaction füllt eine Lücke in unserer Kenntnifs der aromatischen Bioxyverbindungen aus, da bisher kein Beispiel bekannt war, welches zeigte, dafs sich in denselben durch Phosphorchlorid Chlor an die Stelle der Hydroxyle einführen läfst.

IV. *Trichlorchinon.*

Das zu meinen Versuchen verwandte Trichlorchinon habe ich nach der oben beschriebenen Methode aus Chloranil gewonnen und, wie folgende Analysen beweisen, sofort rein erhalten.

1. 0,3364 Grm. gaben 0,0194 H_2O und 0,4190 CO_2.
2. 0,1998 Grm. gaben 0,0135 H_2O und 0,2490 CO_2.
3. 0,1605 Grm. gaben 0,3267 AgCl.
4. 0,1501 Grm. gaben 0,3042 AgCl.

berechnet für $C_6Cl_3HO_2$			gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_6	72	34,04	33,98	34,05	—	—
H	1	0,48	0,64	0,75	—	—
Cl_3	106,5	50,35	—	—	50,22	50,14
O_2	32	15,13	—	—	—	—
	211,5	100,00.				

Den Schmelzpunkt fand ich bei 164 bis 166°, also ziemlich gut übereinstimmend mit der Beobachtung Städeler's (160°) *). In Bezug auf die sonstigen physikalischen Eigenschaften kann ich die Angaben, die Städeler für das von ihm aus Chinasäure erhaltene Trichlorchinon gemacht hat, durchweg bestätigen; da dasselbe auch bei den Trichlorhydrochinonen der Fall ist, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs das Trichlorchinon aus Phenol mit dem aus Chinasäure identisch ist.

Verhalten des Trichlorchinons gegen Phosphorchlorid. — Läfst man Phosphorchlorid auf Trichlorchinon einwirken, so beobachtet man, wie beim Tetrachlorchinon, dafs beide Körper nicht auf einander reagiren, wenn man sie in einem offenen Gefäfse erwärmt. Schmilzt man sie aber mit einer Beimengung von Phosphoroxychlorid in einer Röhre ein und erhitzt auf 180 bis 200°, so verschwinden die gelben Blätt-

*) Diese Annalen LXIX, 318.

chen und an ihre Stelle treten lange farblose Nadeln; beim Oeffnen der Röhre entweicht Salzsäure in grofser Menge. Die Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und, nachdem mit verdünnter Natronlauge etwas unverändertes Trichlorchinon fortgenommen war, durch Sublimation gereinigt. Der Schmelzpunkt, den ich bei 220° fand, und die übrigen Eigenschaften bewiesen ihre Identität mit Perchlorbenzol.

0,1802 Grm. gaben 0,5420 AgCl.

	berechnet für C_6Cl_6	gefunden
Cl	74,6	74,4.

Da aus Tetrachlorchinon und Phosphorchlorid neben dem Perchlorbenzol freies Chlor entsteht, so verläuft hier offenbar die Reaction in der Art, dafs zuerst Pentachlorbenzol und freies Chlor auftritt, aus denen sich Perchlorbenzol und Salzsäure bilden, entsprechend folgenden beiden Gleichungen :

1) $C_6Cl_3H(O_2)'' + 2\,PCl_5 = C_6Cl_5H + Cl_2 + 2\,POCl_3$.

2) $C_6Cl_5H + Cl_2 = C_6Cl_6 + ClH$.

Einwirkung von Chloracetyl auf Trichlorchinon. — Um das Verhalten des Chloracetyls gegen Trichlorchinon zu studiren, verfuhr ich genau nach dem Verfahren, welches ich bei dem Tetrachlorchinon beschrieben habe. Beim Oeffnen der Röhre entwich Salzsäure und in derselben befanden sich neben bräunlich gefärbten Zersetzungsproducten farblose Krystalle, die, nachdem sie wie oben gereinigt waren, bei 240 bis 245° schmolzen und auch in den übrigen Eigenschaften mit dem *Biacetyltetrachlorhydrochinon* übereinstimmten.

0,2584 Grm. gaben 0,0461 H_2O und 0,3460 CO_2.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6Cl_4(O.C_2H_3O)_2$:

	berechnet	gefunden
C	36,14	36,51
H	1,81	1,98.

Wie ich mir die Bildung dieses Körpers erkläre, habe ich gleichfalls schon oben beim Tetrachlorchinon auseinander

gesetzt; ich gebe daher im Folgenden die Entstehungsgleichung, ohne auf die hypothetischen Zwischenglieder Rücksicht zu nehmen :

$$C_6Cl_3H(O_2)'' + 2\,C_2H_3OCl = C_6Cl_4(O.C_2H_3O)_2 + ClH$$

Biacetyltetrachlorhydrochinon.

Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon. — Trichlorchinon wird, wie Städeler schon angegeben, durch verdünnte Kalilauge zuerst grün gefärbt und löst sich dann mit rothbrauner Farbe auf. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich sehr bald rothe Nadeln ab, die Städeler nicht weiter untersucht hat. Nachdem ich nach obiger Methode das Trichlorchinon in reichlicher Menge erhalten hatte, wiederholte ich den Versuch und fand gegen Erwarten, dafs sich aus Trichlorchinon Chloranilsäure, $C_6Cl_2(O_2)(OH)_2$, also dasselbe Product wie aus Tetrachlorchinon bildet, ein Umstand, der jedenfalls mit daran Schuld ist, dafs die Gegenwart von Trichlorchinon im Chloranil nicht früher beobachtet wurde. Um ganz sicher zu gehen, dafs die Chloranilsäure nicht einer zufälligen Beimengung von Tetrachlorchinon ihre Entstehung verdanke, habe ich den Versuch öfters mit vollkommen reinem Trichlorchinon wiederholt und immer reichlich chloranilsaures Kali erhalten.

Das bei 100° getrocknete Kalisalz gab folgende Zahlen :

0,2565 Grm. gaben 0,0163 H_2O und 0,2228 CO_2.

0,2011 Grm. gaben 0,1914 AgCl.

Die Formel $C_6Cl_2(O_2)(OK)_2 + H_2O$ verlangt :

	berechnet		gefunden
C_6	72	23,77	23,69
H_2	2	0,67	0,71
Cl_2	71	23,43	23,56
O_5	80	26,40	—
K_2	78	25,73	—
	303	100,00.	

Mit Salzsäure wurde aus dem Kalisalz, welches auch in den Eigenschaften in Nichts von dem chloranilsauren Kali abwich, eine Säure erhalten, die genau aussah wie Chloranilsäure und bei der Analyse folgende Zahlen gab :

1) 0,2826 Grm. gaben 0,0268 H_2O und 0,3587 CO_2.

2) 0,2973 Grm. gaben 0,4056 AgCl.

3) 0,1287 Grm. gaben 0,1732 AgCl.

	berechnet		gefunden		
			1)	2)	3)
C_6	72	34,44	34,60	—	—
H_2	2	0,96	1,05	—	—
Cl_2	71	33,97	—	33,79	33,70
O_4	64	30,63	—	—	—
	209	100,00.			

Die durch Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon gebildete Verbindung ist mithin zweifellos chloranilsaures Kali, das nach folgender Gleichung entsteht :

$$C_6Cl_3H(O_2) + 2\,KHO = C_6Cl_2(OK)_2(O_2) + HCl + H_2.$$

Die neben dem chloranilsauren Kali entstehende amorphe braune Substanz ist vermuthlich als Product der Reduction eines Theils des Trichlorchinons anzusehen.

V. *Trichlorhydrochinon.*

Bei der oben beschriebenen Darstellung des Trichlorhydrochinons aus Chloranil erhält man dasselbe in grofsen glänzenden prismatischen Krystallen, die an der Luft rasch trübe werden und ihren Glanz verlieren. Waren die Krystalle nicht farblos, wie es meist der Fall ist, sondern etwas bräunlich, so verschwindet diese Färbung bei dem Trübewerden. Sie lösen sich wenig in kaltem, sehr reichlich in heifsem Wasser, indem sie vorher zu einem Oel schmelzen. Hierbei bilden sich häufig übersättigte Lösungen, die tagelang stehen können, ehe Ausscheidung beginnt und das Trichlorhydrochinon in den oben beschriebenen Krystallen anschiefst.

Man kann lange und heftig mit einem Glasstabe rühren, ohne den übersättigten Zustand aufzuheben, bis endlich die ganze Masse plötzlich zu einem Brei feiner weifser Nadeln erstarrt. Bei langem Stehen an der Luft nehmen die wässerigen Lösungen eine bräunliche Färbung an, die offenbar durch die Bildung von etwas Hexachlorchinhydron entsteht, da sie sich durch schweflige Säure wieder entfernen läfst. In Alkohol und Aether ist das Trichlorhydrochinon sehr leicht löslich. Den Schmelzpunkt fand ich bei 134° C., Städeler bei etwas über 130°. Bei den verschiedensten Darstellungen habe ich immer genau denselben Schmelzpunkt beobachtet, der sich auch durch Umkrystallisiren oder Sublimation des Trichlorhydrochinons nicht änderte. Ich hebe diesen Umstand hervor, da die Bildung von Chloranilsäure aus Trichlorchinon auf die Vermuthung führen könnte, letzteres sei ein Gemenge von gleichen Moleculen Bi- und Tetrachlorchinon, und ich führe deshalb noch besonders an, dafs sowohl das Trichlorchinon wie seine Hydroverbindung in jeder Beziehung den Character von homogenen Substanzen besitzen.

1) 0,2346 Grm. gaben 0,2896 CO_2 und 0,0327 H_2O.
2) 0,2801 Grm. gaben 0,3449 CO_2 und 0,0425 H_2O.
3) 0,1829 Grm. gaben 0,2262 CO_2 und 0,0258 H_2O.
4) 0,2031 Grm. gaben 0,4022 AgCl und 0,0063 Ag.
5) 0,2117 Grm. gaben 0,4195 AgCl und 0,0058 Ag.
6) 0,2187 Grm. gaben 0,4338 AgCl und 0,0066 Ag.

	berechnet für $C_6Cl_3H(OH)_2$		gefunden					
			1)	2)	3)	4)	5)	6)
C_6	72	33,72	33,65	33,63	33,74	—	—	—
H_3	3	1,40	1,55	1,67	1,56	—	—	—
Cl_3	106,5	49,88	—	—	—	49,97	49,88	49,72
O_2	32	15,00	—	—	—	—	—	—
	213,5	100,00.						

Oxydirende Mittel führen das Trichlorhydrochinon leicht in Trichlorchinon über; zuweilen bildet sich hierbei, wenn man die Umwandlung in der Kälte mit einer zur vollständigen Oxydation ungenügenden Menge Salpetersäure vornimmt, *Hexachlorchinhydron*, $C_6Cl_3H\left\{\begin{matrix} O-O \\ OH\ \ OH \end{matrix}\right\}C_6Cl_3H$, welches sich in Form von langen schwarzen Nadeln ausscheidet. Es gelang mir nicht, dasselbe frei von diesen beiden Körpern darzustellen. Städeler vermuthete, dafs die rothbraune Flüssigkeit, die beim Kochen von Trichlorchinon mit einer ungenügenden Menge schwefliger Säure entsteht, Hexachlorchinhydron sei; ich glaube aber, dafs dieselbe nur aus braungefärbtem Trichlorhydrochinon bestanden hat, und dafs die oben beschriebenen Nadeln als Hexachlorchinhydron anzusehen sind.

Metallverbindungen und Aether des Trichlorhydrochinons. — Trichlorhydrochinon löst sich mit Leichtigkeit in Kali- oder Natronlauge auf und bei Luftabschlufs erhält man farblose Lösungen, aus denen sich durch Säuren wieder Trichlorhydrochinon ausscheiden läfst. An der Luft tritt aber bald Färbung ein, die Lösungen werden rothbraun, und zwar besonders rasch beim Erwärmen. Häufig beobachtet man eine grüne Uebergangsfarbe, die bei längerem Kochen verschwindet. Beim Stehen der Lösung scheiden sich sehr bald Nadeln von chloranilsaurem Kali ab, gerade wie beim Tetrachlorhydrochinon. Dafs das zuerst gebildete *Kalisalz* die Formel $C_6Cl_3H\left\}\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right.$ hat, geht daraus hervor, dafs, wenn man Trichlorhydrochinon mit Jodäthyl und Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt und die erhaltene Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Destillation reinigt, man den

Biäthyläther des Trichlorhydrochinons, $C_6Cl_3H\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ erhält. Aus Alkohol umkrystallisirt scheidet er sich in langen Nadeln aus, schmilzt bei 68,5° und gleicht in seinen übrigen Eigenschaften und in seinem Verhalten vollkommen dem Biäthyläther des Tetrachlorhydrochinons.

0,2108 Grm. gaben 0,3422 CO_2 und 0,0793 H_2O.

0,2650 Grm. gaben 0,4248 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	39,51	39,65
H_{11}	11	4,08	4,18
Cl_3	106,5	44,52	44,27
O_2	32	11,89	—
	269,5	100,00.	

Bleisalz des Trichlorhydrochinons. — Auf Zusatz von essigsaurem Blei zu einer Lösung von Trichlorhydrochinon fällt ein farbloser Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst und sich an der Luft in feuchtem Zustande bräunlich färbt.

0,4560 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,6822 $SPbO_4$.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6Cl_3H\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}Pb$:

	berechnet	gefunden
Pb	49,5	50,1.

Biacetyltrichlorhydrochinon, $C_6Cl_3H\begin{cases}O\,.\,C_2H_3O\\O\,.\,C_2H_3O\end{cases}$ — Man erhält dasselbe wie die entsprechende Tetrachlorhydrochinonverbindung, von der sie sich durch eine etwas gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Aether unterscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 153°. Es sublimirt unverändert in langen farblosen Nadeln.

1) 0,2362 Grm. gaben 0,3490 CO_2 und 0,0519 H_2O.

2) 0,1670 Grm. gaben 0,2414 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	40,34	40,22
H_7	7	2,35	2,45
Cl_3	106,5	35,80	35,79
O_4	64	21,01	—
	297,5	100,00.	

Was das chemische Verhalten dieser Verbindung betrifft, so stimmt es gleichfalls mit dem des Biacetyltetrachlorhydrochinons überein.

Verhalten des Trichlorhydrochinons gegen Phosphorchlorid. — Erwärmt man Trichlorhydrochinon mit 2 Mol. Phosphorchlorid, so destillirt erst bei ziemlich hoher Temperatur Phosphoroxychlorid und dann sublimiren Nadeln einer organischen Verbindung. Letztere besteht nicht, wie man es hätte erwarten können, aus reinem Pentachlorbenzol, sondern aus einem Gemenge dieses Körpers mit Perchlorbenzol, welches sich jedenfalls durch die chlorirende Wirkung von einem Theil des Phosphorchlorids bildet. Durch Destillation habe ich diese Körper nicht so vollständig von einander trennen können, um ganz scharfe Schmelzpunktsbestimmungen zu machen. Aus folgenden Analysen und aus den Schmelzpunkten, die ich von unter 100° an bis zu 220° beobachtet habe, folgt aber mit hinreichender Sicherheit, dafs die erhaltene Substanz aus einem Gemenge von Penta- und Hexachlorbenzol besteht.

1) 0,1690 Grm. Substanz, die bei 90 bis 100° schmolz, gaben 0,4821 AgCl.

2) 0,2160 Grm. Substanz, die bei 130 bis 150° schmolz, gaben 0,6258 AgCl.

3) 0,2600 Grm. Substanz, die bei 200 bis 210° schmolz, gaben 0,7766 AgCl.

berechnet für		gefunden		
C_6Cl_5H	C_6Cl_6	1)	2)	3)
70,8	74,7	71,1	71,4	73,9.

Pentachlorbenzol schmilzt nach **Jungfleisch** bei 74° und Perchlorbenzol bei 220°.

Verhalten des Trichlorhydrochinons gegen nascirenden Wasserstoff. — Es ist mir nicht gelungen, das Chlor im Trichlorhydrochinon durch Wasserstoff zu ersetzen und so zum Hydrochinon zu gelangen. Selbst nach sehr lange fortgesetztem Behandeln mit Natriumamalgam in saurer Lösung, sowohl in der Hitze wie der Kälte, bestand die Hauptmenge noch aus Trichlorhydrochinon; nur eine geringe Menge eines chlorärmeren Hydrochinons hatte sich bei tagelanger Einwirkung gebildet. Das aus demselben erhaltene gechlorte Chinon gab bei einer Chlorbestimmung Zahlen, die annähernd mit Bichlorchinon stimmen :

0,1630 Grm. gaben 0,2702 AgCl.

	gefunden	berechnet für $C_6Cl_2H_2O_2$	berechnet für $C_6Cl_3HO_2$
Cl	41,1	40,1	50,4.

Auch andere Reductionsmittel waren von keinem besseren Erfolg.

VI. *Chloranilsäure,* $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\(OH)_2\end{matrix}\right.$.

Erdmann verdanken wir die interessante Beobachtung, dafs zwei der im Tetrachlorchinon enthaltenen Chloratome bei Einwirkung von Alkalien gegen Hydroxyl ausgetauscht werden und Chloranilsäure entsteht :

$$C_6Cl_4(O_2) + 2\,KHO = C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\(OH)_2\end{matrix}\right. + 2\,KCl.$$

Auf die Thatsache, dafs sich hierbei mit Leichtigkeit zwei im Benzolkern befindliche Chloratome herausnehmen lassen, was bei anderen aromatischen Verbindungen im Allgemeinen nicht der Fall ist, werde ich unten näher eingehen, und ich beschränke mich deshalb im Folgenden darauf, nachzuweisen, dafs obige Formel der Chloranilsäure,

welche aus deren Bildungsweise hergeleitet ist, auch durch das chemische Verhalten derselben bestätigt wird. Ihr zufolge ist die Chloranilsäure Bichlorbioxychinon, und mufs sich daher, wie alle Chinone, in das entsprechende Derivat des Hydrochinons überführen lassen. Diefs ist auch in der That der Fall; man erhält aus ihr durch Reductionsmittel die von Koch entdeckte Hydrochloranilsäure $C_6Cl_2H_4O_4$, welche, wenn meine Ansicht richtig ist, als *Bichlortetroxybenzol*

$$C_6Cl_2(OH)_4$$

anzusehen ist.

Um den Beweis zu liefern, dafs sie diese Zusammensetzung hat, habe ich Chloracetyl auf sie einwirken lassen und gefunden, dafs, wie ich es erwartete, alle vier Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt werden können und man *Bichlortetraacetoxylbenzol* *)

$$C_6Cl_2(O . C_2H_3O)_4$$

erhält. Hierdurch ist also mit Sicherheit nachgewiesen, dafs obige Formeln für Chloranilsäure und Hydrochloranilsäure richtig sind, und wir in letzterer das ersteTetraoxysubstitutionsproduct der aromatischen Reihe besitzen, zu dem wir auf einem sehr eigenthümlichen Wege vom Phenol ausgehend durch das Tetrachlorchinon und die Chloranilsäure hindurch gelangen.

Darstellung der Chloranilssäure. — Da ich oben nachgewiesen habe, dafs durch Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon gleichfalls Chloranilsäure gebildet wird, so kann man zur Darstellung derselben direct das Chloranil verwenden. Letzteres wird mit Alkohol befeuchtet in ver-

---

*) In Uebereinstimmung mit dem Namen Methoxyl für $(O . CH_3)$, bezeichne ich mit *Acetoxyl* die Gruppe $(O . C_2H_3O)$, die man als Hydroxyl ansehen kann, in dem der Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.

dünnte *kalte* Kalilauge eingetragen, bis sich nichts mehr davon löst. Ich habe eine Kalilauge angewandt, die auf 1 Th. festes Kalihydrat 25 Th. Wasser enthielt, und gefunden, dafs es unvortheilhaft ist, eine concentrirtere Lauge zu nehmen oder sie zu erwärmen. Aus der rothgefärbten Flüssigkeit schieden sich bald Krystalle von chloranilsaurem Kali aus. Das noch in der Mutterlauge enthaltene Salz gewinnt man am Besten, indem man die Flüssigkeit auf ein Drittel oder ein Viertel des Volums eindampft und Kalilauge in grofsem Ueberschufs zu der erkalteten Flüssigkeit setzt, da das chloranilsaure Kali in einer stark alkalischen Lösung viel weniger löslich ist, wie in reinem Wasser.

Aus dem Kalisalz erhält man, wie bekannt, die Chloranilsäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure.

Verhalten der Chloranilsäure gegen Phosphorchlorid. — Ich kann die Angaben von Koch, dafs beim Erhitzen eines Gemenges von chloranilsaurem Kali mit Phosphorchlorid Tetrachlorchinon gebildet wird, bestätigen. Der Procefs verläuft nach folgender Gleichung :

$$C_6Cl_2\begin{cases}(O_2)\\(OK)_2\end{cases} + 2\,PCl_5 = C_6Cl_4(O_2) + 2\,POCl_3 + 2\,KCl.$$

Erhitzt man die Chloranilsäure mit vier bis fünf Moleculen Phosphorchlorid und einer Beimengung von Phosphoroxychlorid in einer zugeschmolzenen Röhre, so erhält man direct Perchlorbenzol, welches aus dem als Zwischenproduct sich bildenden Tetrachlorchinon entsteht.

VII. *Bichlortetroxybenzol, Hydrochloranilsäure,* $C_6Cl_2(OH)_4$.

Koch, von dem, wie schon oben angeführt, diese Säure zuerst dargestellt worden ist, hat dieselbe nur in seiner Inauguraldissertation (Marburg 1865) beschrieben. Da in Folge hiervon diese interessante Substanz weder in einer chemischen Zeitschrift noch im Jahresbericht angeführt ist, so theile ich

im Folgenden die Beobachtungen Koch's mit und werde bei denselben angeben, in wie weit ich sie bestätigen kann.

Koch hat gefunden, dafs nach drei verschiedenen Methoden der Darstellung die Chloranilsäure sich in Hydrochloranilsäure überführen läfst. Man behandelt erstens eine concentrirte Lösung von Chloranilsäure mit Natriumamalgam, wobei man die Flüssigkeit durch Salzsäure immer schwach sauer erhält, bis die rothe Färbung vollständig verschwunden ist. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit die Hydrosäure aus, die man mit kaltem Wasser abwascht, zwischen Fliefspapier rasch ausprefst und unter einer Luftpumpenglocke über Schwefelsäure trocknet. Rascher gelingt die Umwandlung durch Zinn und Salzsäure. Am Zweckmäfsigsten scheint mir aber die dritte Methode zu sein. Man erhitzt Chloranilsäure mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°. Nach einigen Stunden ist die Umwandlung erfolgt, was man daran erkennt, dafs der Röhreninhalt farblos geworden ist oder nur eine schwach gelbliche Färbung besitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der Inhalt durch das Ausscheiden langer farbloser Nadeln, die man abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser wascht, ausprefst und unter einer Luftpumpenglocke trocknet. Es ist nöthig, diese Manipulationen rasch auszuführen, da die Säure in feuchtem Zustand sehr unbeständig ist. Aus der Mutterlauge läfst sich durch Abdampfen im Kohlensäurestrom oder im luftleeren Raum noch etwas Hydrochloranilsäure gewinnen.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2301 Grm. gaben 0,0476 H_2O und 0,2862 CO_2.

0,2145 Grm. gaben 0,2899 AgCl.

	berechnet		gefunden	Koch fand	
C_6	72	34,12	33,91	33,80	34,10
H_4	4	1,89	2,30	2,25	2,17
Cl_2	71	33,64	33,40	33,70	—
O_4	64	30,35	—	—	—
	211	100,00.			

Die Hydrochloranilsäure ist in reinem Zustand ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper. Vollkommen trocken hält sie sich unverändert; so wie sie aber etwas feucht dem atmosphärischen Sauerstoff ausgesetzt ist, färbt sie sich zuerst schwarz und geht dann wieder in Chloranilsäure über; noch rascher wird diefs durch oxydirende Substanzen bewirkt. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure, weniger in kaltem Wasser, ist geruchlos, besitzt einen brennenden Geschmack und färbt blaues Lackmuspapier schwach roth. In Alkalien löst sie sich Anfangs farblos, die Flüssigkeit wird aber an der Luft bald roth und nach und nach setzen sich Krystalle von chloranilsauren Salzen ab. Eine Lösung von salpetersaurem Silber reducirt sie augenblicklich.

Dafs die Hydrochloranilsäure als Bichlortetraoxybenzol aufzufassen ist, habe ich schon durch den Hinweis auf das Verhalten derselben gegen Chloracetyl bewiesen; ich lasse jetzt hier die experimentellen Angaben darüber folgen.

Bichloracetoxylbenzol, *Tetraacetylhydrochloranilsäure*, $C_6Cl_2(O.C_2H_3O)_4$. — Chloracetyl wirkt schon in der Kälte auf Hydrochloranilsäure ein. Um aber den Eintritt von viermal Acetyl sicher zu bewirken, habe ich das Gemenge beider Körper einige Zeit in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt, dann das überschüssige Chloracetyl im Wasserbade verjagt, die gebildeten Krystalle mit Wasser gewaschen und nachher aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen farb-

losen Nadeln lösen sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Sie sublimiren unzersetzt in langen Nadeln und schmelzen bei 235°.

0,2502 Grm. gaben 0,4082 CO_2 und 0,0743 H_2O.

0,2578 Grm. gaben 0,2018 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	44,30	44,48
H_{12}	12	3,17	3,28
Cl_2	71	18,73	18,56
O_8	128	33,80	—
	379	100,00.	

Das Bichloracetoxylbenzol ist sehr beständig, wird von schwach oxydirenden Mitteln nicht angegriffen; auch Kalilauge verändert es in der Kälte nicht. Kochende Kalilauge zersetzt es langsam in chloranilsaures und essigsaures Kali.

Das Verhalten der Hydrochloranilsäure gegen Phosphorchlorid hat Koch untersucht und gefunden, dafs nach folgender Gleichung :

$$C_6Cl_2(OH)_4 + 2\,PCl_5 = C_6Cl_4(OH)_2 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl$$

eine Verbindung $C_6Cl_4(OH)_2$ entsteht, die er Hydrochloranilsäurechlorid nennt und die mit dem Tetrachlorhydrochinon nicht identisch ist, da sie sich leicht in Wasser löst. Dieselbe ist daher offenbar als das Tetrachlorsubstitutionsproduct von Brenzcatechin oder Resorcin anzusehen und wird aus dem Bichlortetraoxybenzol gebildet durch Vertretung der dem Hydrochinon entsprechenden Hydroxyle durch Chlor. Ueber das Verhalten derselben giebt Koch nur an, dafs sie durch Kali- und Natronlauge wieder in Chloranilsäure verwandelt wird.

Ich bin augenblicklich mit der weiteren Untersuchung dieser Substanz beschäftigt und werde in einer folgenden Abhandlung auf dieselbe zurückkommen.

VIII. *Tetrachlortetraoxychinhydron,*

$$C_6Cl_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}O - \\ OH\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}O \\ OH\end{matrix}\right\} C_6Cl_2(OH)_2.$$

Bei der Reduction der Chloranilsäure durch schweflige Säure erhält man häufig, wenn das Erwärmen nicht lange genug fortgesetzt worden ist, oder die Menge der schwefligen Säure ungenügend war, um die Chloranilsäure vollständig in Hydrochloranilsäure zu verwandeln, schwarze feine Nadeln. Durch Oxydationsmittel werden sie in Chloranilsäure, bei weiterer Einwirkung von schwefliger Säure dagegen in Hydrochloranilsäure verwandelt. Sie entstehen auch bei der Oxydation der letzteren durch den atmosphärischen Sauerstoff. Diese Verbindung gehört also offenbar in die Reihe des grünen Hydrochinons (Chinhydron) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O - \\ OH\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}O \\ OH\end{matrix}\right\} C_6H_4$ und ist als Tetrachlortetraoxychinhydron zu bezeichnen.

Die hier für das Chinhydron aufgestellte rationelle Formel ergiebt sich unmittelbar aus der des Chinons und des Hydrochinons. Sie erklärt vollkommen die Bildung desselben aus Chinon bei ungenügender Reduction und aus Hydrochinon bei unvollständiger Oxydation.

IX. *Bildung von Sulfosäuren aus Tetrachlorchinon.*

Hesse hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Tetrachlorchinon die Kalisalze zweier Sulfosäuren, der Bichlorhydrochinonbisulfosäure und der Thiochronsäure entstehen. Es ist diefs das erste Beispiel, dafs eine Sulfosäure direct aus schwefliger Säure gebildet wird, eine Thatsache, die man bisher nicht gebührend beachtet hat. Für die Aufklärung der Frage nach den Beziehungen der Sulfosäuren zu schwefliger Säure ist diese Reaction von aufserordentlicher Wichtigkeit, da sie im Stande ist dieselbe völlig zu beantworten. Ich habe

deshalb Versuche angestellt, um sie zu verallgemeinern, und gefunden, dafs durch Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Kali die Aethensulfosäure *) $C_2H_5(SO_3H)$ entsteht. Auch aus Aethylenbromid erhält man unter denselben Umständen eine Sulfosäure, die vermuthlich die Aethenbisulfosäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ ist, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Ich werde hierüber in einer besonderen Abhandlung berichten.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich nun offenbar, dafs die Sulfosäuren als Derivate des Hydrats der schwefligen Säure angesehen werden müssen, in dem ein Wasserstoffatom durch ein organisches Radical vertreten ist. Warlitz **) hat aber vor Kurzem gefunden, dafs noch ein zweites Derivat der schwefligen Säure von derselben Zusammensetzung, aber ganz anderen Eigenschaften existirt. In dem Hydrat der schwefligen Säure müssen daher die beiden Wasserstoffatome ungleichwerthig sein. Es ist diefs auch schon früher zuweilen angenommen worden; obige Reaction liefert aber erst einen bestimmten experimentellen Beweis dafür. Da es nun die Eigenschaften der Sulfosäuren sehr wahrscheinlich machen, dafs in denselben, wie es Kolbe schon vor längerer Zeit ausgesprochen hat (Lehrbuch Bd. II, S. 746), der Kohlenstoff mit dem Schwefel zusammenhängt, so führt

*) Da die Sulfosäure $C_2H_5(SO_3H)$ bald als äthylschweflige Säure, bald als Aethylschwefelsäure bezeichnet wird, was sehr leicht zu Verwechselungen Veranlassung giebt, so halte ich es für zweckmäfsig, die Namen der Sulfosäuren der Fettreihe nach demselben Princip zu bilden, welches man fast allgemein bei der Benennung der aromatischen Sulfosäuren befolgt. In Uebereinstimmung mit den Namen Benzolsulfosäure und Benzolbisulfosäure für $C_6H_5(SO_3H)$ und $C_6H_4(SO_3H)_2$ erhalten alsdann die Säuren $C_2H_5(SO_3H)$ und $C_2H_4(SO_3H)_2$ die Bezeichnungen Aethensulfosäure und Aethenbisulfosäure.

**) Diese Annalen CXLIII, 72.

diefs weiter zur Ansicht, dafs in dem Hydrat der schwefligen Säure das den Sulfosäuren entsprechende Wasserstoffatom mit dem Schwefel verbunden ist, und die schweflige Säure die Formel $H(SO_2.OH)$ hat, also gewissermafsen der Ameisensäure an die Seite gestellt werden kann. Dafs dieses Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden kann, ist durchaus nicht auffallend, da der Wasserstoff im Schwefelwasserstoff dieselbe Eigenschaft hat.

Folgende Gleichung entspricht allgemein der Bildung von Sulfosäuren aus schwefligsaurem Kali und Chlorüren oder Jodüren (R bedeute ein beliebiges organisches Radical) :

$$RCl + K(SO_2.OK) = R(SO_2.OK) + KCl.$$

Vergleicht man hiermit die Entstehung der Sulfosäuren aus Kohlenwasserstoffen und Schwefelsäure :

$$RH + OH(SO_2.OH) = R(SO_2.OH) + OH_2,$$

so folgt offenbar, dafs in der Schwefelsäure dieselbe Gruppe $(SO_2.OH)$ anzunehmen ist, wie in der schwefligen Säure, und also die Formeln :

$H(SO_2.OH)$, Hydrat der schwefligen Säure und
$OH(SO_2.OH)$ Schwefelsäure,

die Beziehungen derselben zu einander ausdrücken. Man kann daher jetzt die häufig discutirte Streitfrage, ob sich die Sulfosäuren von der schwefligen Säure oder der Schwefelsäure herleiten, dahin entscheiden, dafs man sie mit demselben Recht sowohl als schweflige Säuren, in der das mit dem Schwefel verbundene Wasserstoffatom durch organische Radicale ersetzt ist, wie als Schwefelsäuren betrachten kann, in der das entsprechende Hydroxyl durch dasselbe Radical vertreten ist.

Dem Aether von Warlitz kommt, dieser Ansicht nach, folgende Formel : $H(SO_2.OC_2H_5)$ zu, die auch dessen völlig verschiedenes Verhalten von dem der Sulfosäuren erklärt.

Auf die Constitution der Gruppe $(SO_2.OH)$ gehe ich hier nicht ein, da es die bis jetzt bekannten Thatsachen nicht gestatten, zu entscheiden, welche Valenz der Schwefel in derselben hat.

X. *Bichlorhydrochinonbisulfosäure*, $C_6\begin{cases}(OH)_2\\Cl_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$.

Das Kalisalz dieser Säure bildet sich, wie Hesse fand, beim Eintragen von Tetrachlorchinon in eine erwärmte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali, und zwar am Reichlichsten, wenn man eine verdünnte Lösung anwendet. Hesse gab der in diesem Kalisalz enthaltenen Säure die Formel $C_6Cl_2S_2H_4O_7$ und betrachtete sie als Bisulfobichlorsalicylsäure, Greiff *) nahm dagegen, gestützt auf seine Analysen, die Formel $C_6Cl_2S_2H_4O_8$ an, der zufolge sie Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist.

Obwohl für die Ansicht von Greiff aufser den Analysen auch die Bildungsweise spricht, so hielt ich es doch für zweckmäfsig, das Kalisalz noch einmal zu analysiren, da Hesse Zahlen fand, die gut auf seine Formel passen.

1,1526 Grm. verloren bei 110 bis 120° 0,0980 H_2O.
1,6740 „ „ „ „ „ „ 0,1350 „
0,4170 „ des trockenen Salzes gaben 0,1788 SK_2O_4.
0,3078 „ „ „ „ „ 0,1276 „
0,2869 „ „ „ „ „ 0,1840 CO_2 u. 0,0182 H_2O.
0,3101 „ „ „ „ „ 0,214 AgCl.

Diese Zahlen führen zur Greiff'schen Formel :

$$C_6\begin{cases}(OH)_2\\Cl_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + 2\,H_2O:$$

	berechnet		gefunden		Hesse's Formel verlangt
C_6	72	17,35	17,48		18,0
H_2	2	0,48	0,70		0,5
Cl_2	71	17,11	17,07		17,8
K_2	78	18,80	18,72	18,69	19,6
S_2	64	15,42	—		16,0
O_8	128	30,84	—		28,1
	415	100,00			100,0
H_2O		7,98	8,06	8,47.	

*) Zeitschr. f. Chem., 1863, 340.

Das bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali bildet sich aus dem Tetrachlorchinon durch Vertretung zweier Chloratome durch die Gruppe (SO_3K) und durch gleichzeitige Reduction der Chinonsauerstoffe zu Hydroxylen :

$$C_6\begin{cases}(O_2)''\\Cl_4\end{cases} + 3\,H(SO_3K) = C_6\begin{cases}(OH)_2\\Cl_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + 2\,HCl + OH(SO_3K).$$

Die Eigenschaften des Kalisalzes sind von Hesse und Greiff hinreichend ausführlich beschrieben worden; ich brauche daher nicht näher auf dieselben einzugehen, und kann sofort den von Greiff beobachteten Uebergang des bichlorhydrochinonbisulfosauren Kali's in euthiochronsaures Kali besprechen. Nach Greiff beruht dieser Vorgang auf einer Vertretung der beiden Chloratome durch Hydroxyl, indem nach ihm die Euthiochronsäure die Formel $C_6\begin{cases}(OH)_2\\(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$ hat. Wie ich aber unten nachweisen werde, ist dieselbe ein Derivat des Chinons und folgendermafsen $C_6\begin{cases}(O_2)''\\(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$ zusammengesetzt. Es werden daher nicht blofs die beiden Chloratome der Bichlorhydrochinonbisulfosäure durch Hydroxyl vertreten, sondern es findet gleichzeitig eine Oxydation statt, die durch den Sauerstoff der Luft veranlafst wird, wie bei der Bildung von Chloranilsäure aus Tetrachlorhydrochinon :

$$\underset{\text{bichlorhydrochinon-bisulfos. Kali}}{C_6\begin{cases}(OH)_2\\Cl_2\\(SO_3K)_2\end{cases}} + 2\,KHO + O = \underset{\text{euthiochrons. Kali.}}{C_6\begin{cases}(O_2)''\\(OK)_2\\(SO_3K)_2\end{cases}} + 2\,HCl + H_2O$$

XI. *Thiochronsäure*, $C_6\begin{cases}OH\\O(SO_3H).\\(SO_3H)_4\end{cases}$

Hesse*) hat das thiochronsaure Kalium durch Eintragen

*) Diese Annalen CXIV, 313.

von Chloranil in eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali dargestellt; in derselben Weise verfuhr später Greiff *). Es ist aber zweckmäfsiger, neutrales schwefligsaures Kali zu verwenden, indem bei Anwendung des letzteren die immer gleichzeitig entstehende Bichlorhydrochinonbisulfosäure in geringerer Menge gebildet wird als bei der des sauren Salzes. Tetrachlorchinon wurde in schwach erwärmte concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali eingetragen, bis sich Nichts mehr davon löste. Nach dem Erkalten hatten sich gelbe Krystalle von thiochronsaurem Kali und weifse von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali ausgeschieden; dieselben wurden zuerst mechanisch durch Schlämmen getrennt, was recht gut gelingt, da das gelbe Salz viel schwerer als das weifse ist. Das thiochronsaure Kali wurde dann aus Wasser umkrystallisirt und nachher zur Entfernung der letzten Mengen von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali so lange mit Alkohol ausgekocht, als derselbe noch etwas löste, was an der blauen Färbung, die dem weifsen Salz durch Eisenchlorid ertheilt wird, leicht zu erkennen ist. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wurde das Salz dann der Analyse unterworfen.

1,8754 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130 bis 140° 0,1310 H_2O; bei weiterem Erhitzen bis auf 160° trat kein Gewichtsverlust ein.

Die übrigen Bestimmungen beziehen sich auf wasserfreies Salz.

0,2870	Grm.	gaben	0,1068	CO_2.			
0,2567	„	„	0,0951	CO_2	und	0,0097	H_2O.
0,4164	„	„	0,1585	„	„	0,0137	„
0,4218	„	„	0,1518	„	„	0,0189	„
0,8354	„	„	0,5034	SK_2O_4.			

*) Zeitschrift für Chemie, 1863, 344.

0,6005 Grm. gaben 0,3668 SK_2O_4.
0,2386 „ „ 0,1450 „
0,3705 „ „ 0,6128 $SBaO_4$.

	gefunden					Greiff fand :		Hesse fand :	
C	10,15	10,45	10,38	10,29	10,22	10,29	10,10	10,6	10,2
H	—	0,41	0,37	0,49	0,43	0,67	0,51	1,0	0,7
K	27,01	27,36	27,34	—	—	26,89	—	27,2	27,5
S	22,46	—	—	—	—	—	—	23,4	—
H_2O	7,0							7,1 *)	

*) Mittel aus vier Bestimmungen.

Diese Zahlen führen für das bei 130⁰ getrocknete Salz zur Formel

$$C_6HS_5K_5O_{17} + H_2O,$$

mit der sie besser stimmen als mit der von Greiff, welcher 2 Atome Wasserstoff mehr annahm.

	berechnet		Mittel aus meinen Analysen	Greiff's Analysen	Greiff's Formel verlangt
C_6	72	10,03	10,25	10,15	10,00
H_3	3	0,41	0,42	0,64	0,70
S_5	160	22,28	22,46	—	22,22
K_5	195	27,16	27,24	26,89	27,08
O_{18}	288	40,12	—	—	40,00
	718	100,00			100,00.

Das lufttrockene Salz enthält aufser dem einen Molecul Krystallwasser, welches bei 130⁰ nicht fortgeht, noch drei Molecule Krystallwasser, welche 7,08 pC. entsprechen, eine Zahl, die genau mit der oben gefundenen übereinstimmt.

Bei der Bildung des thiochronsauren Kali's werden im Tetrachlorchinon alle vier Chloratome durch die Gruppe (SO_3K) ersetzt und zu dem so entstandenen Körper $C_6\begin{cases}O_2\\(SO_3K)_4\end{cases}$ addirt sich noch ein Molecul saures schwefligsaures Kali :

$$C_6\begin{cases}O_2\\(SO_3K)_4\end{cases} + SO_3KH = C_6HS_5K_5O_{17}.$$

Man kann diese Verbindung entweder als ein Additionsproduct auffassen und annehmen, es habe sich ein Atom

Wasserstoff und die Gruppe (SO_3K) zum Benzolkern hinzuaddirt, oder derselben folgende Formel

$$C_6\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_4\end{cases}$$

beilegen, welche ausdrückt, dafs durch den Hinzutritt von saurem schwefligsaurem Kali die Chinonsauerstoffe getrennt werden, indem sich an den einen Wasserstoff anlagert und der andere sich mit der Gruppe (SO_3K) verbindet. Letztere Ansicht halte ich für am Wahrscheinlichsten, da die Sauerstoffatome im Chinon sich leicht trennen, Additionsproducte der aromatischen Reihe sich aber im Allgemeinen ziemlich schwierig bilden. Das lufttrockene thiochronsaure Kali hat alsdann die Formel :

$$C_6\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_4\end{cases} + 4\,H_2O.$$

Die Thiochronsäure ist gleichzeitig eine Tetrasulfosäure und ein saurer Aether der Schwefelsäure.

Ich habe versucht andere Salze der Thiochronsäure darzustellen; es ist mir aber nicht gelungen, gut characterisirte Verbindungen zu erhalten. Fällt man die Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum, so entseht ein gelber Niederschlag, der unter kochendem Wasser schmilzt und sich dabei nach und nach zersetzt. Die durch essigsaures Blei hervorgebrachte Fällung besteht aus einem basischen Salz von hohem Bleigehalt und ist daher zur Feststellung einer Formel nicht geeignet.

Verhalten des thiochronsauren Kali's. — Erhitzt man thiochronsaures Kali mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130 bis 140°, so verschwinden die gelben Krystalle und an ihre Stelle treten weifse Säulen, die, wie die weiter unten angeführten Analysen beweisen, aus hydrochinonbisulfosaurem Kali bestehen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :

$$C_6\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_4\end{cases} + 3\,H_2O = C_6\begin{cases}(OH)_2\\H_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + 3\,SO_4KH.$$

Dafs sich hierbei saures schwefelsaures Kali bildet, ergiebt sich aus den Eigenschaften des durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen anorganischen Salzes.

Die Reaction verläuft mithin so, dafs drei Gruppen (SO_3K), unter denen sich die mit dem Sauerstoff verbundene befindet, durch Wasserstoff ersetzt werden.

Ich habe vergeblich nach Reagentien gesucht, mit deren Hülfe sich blofs der mit Sauerstoff verbundene Schwefelsäurerest (SO_3K) durch Wasserstoff ersetzen liefse, um die Verbindung $C_6\begin{cases}(OH)_2\\(SO_3K)_4\end{cases}$ zu erhalten; es wurden aber immer die drei Schwefelsäurereste gleichzeitig aus dem thiochronsauren Kali herausgenommen.

Kocht man eine wässerige Lösung desselben mit Salzsäure, so verschwindet die gelbe Farbe; bei weiterem Eindampfen erhält man hydrochinonbisulfosaures Kali. Die Gegenwart von Salzsäure bewirkt hierbei, dafs die durch obige Gleichung ausgedrückte Zersetzung sich schon bei 100° verwirklicht, während sie beim Erwärmen des thiochronsauren Kali's mit Wasser erst bei 130 bis 140° eintritt. Es findet hier also ganz dasselbe statt, wie ich es für das Zerfallen der aromatischen Oxysäuren *) in Oxybenzole und Kohlensäure nachgewiesen habe, da z. B. die Salicylsäure mit Wasser erhitzt erst bei 220°, mit Salzsäure erwärmt dagegen schon bei 140 bis 150° in Phenol und Kohlensäure sich spaltet.

Reducirende Substanzen, die man in saurer oder neutraler Lösung einwirken läfst, führen das thiochronsaure

---

*) Diese Annalen CXXXIX, 143.

Kali ebenfalls in hydrochinonbisulfosaures Kali über. Ich habe dieses Salz bei Anwendung von Natriumamalgam und Salzsäure, ferner beim Kochen des thiochronsauren Kali's mit Zinkstaub erhalten. Durch folgende Gleichung kann man diese Reaction ausdrücken :

$$C_6\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_4\end{cases} + 6\,H = C_6\begin{cases}(OH)_2\\H_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + 3\,H(SO_3K).$$

Das hydrochinonbisulfosaure Kali hatte sich ferner auch gebildet, als ich das noch Krystallwasser enthaltende thiochronsaure Kali rasch auf 200⁰ erwärmte.

Durch Alkalien erhält man, wie Hesse zuerst fand, aus dem thiochronsauren Kali euthiochronsaure Salze, indem gleichzeitig schwefligsaures Kali gebildet wird, entsprechend folgender Gleichung :

$$C_6\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_4\end{cases} + 2\,KOH = \underset{\text{euthiochrons. Kali.}}{C_6\begin{cases}(O_2)''\\(OK)_2\\(SO_3K)_2\end{cases}} + 3\,H(SO_3K)$$

Hierbei regeneriren sich aus dem thiochronsauren Kali die Chinonsauerstoffe, indem der mit dem einen verbundene Wasserstoff und die Gruppe SO_3K, welche mit dem anderen zusammenhängt, sich als saures schwefligsaures Kali abspalten. Durch Einwirkung des Kalihydrats werden dann noch zwei Schwefelsäurereste durch Hydroxyl ersetzt. Es entspricht diefs der kürzlich von Kekulé, Wurtz und Dusart aufgefundenen Bildung von Phenol durch Schmelzen der Benzolsulfosäure, $C_6H_5(SO_3H)$, mit Kalihydrat. Bei der Thiochronsäure gelingt nur der Austausch der Gruppe (SO_3H) gegen Hydroxyl schon durch sehr verdünnte, schwach erwärmte Lösungen von Alkalien. Dafs bei derselben diese Reaction so viel leichter eintritt wie bei der Benzolsulfosäure, stimmt mit dem Verhalten der Chinone vollkommen überein, da bei diesen stets viel leichter doppelter Austausch zu bewerk-

stelligen ist, wie bei den übrigen aromatischen Verbindungen.

XII. *Euthiochronsäure*, $C_6\begin{cases}(O_2)'' \\ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2\end{cases}$.

Die Bildung der euthiochronsauren Salze durch Einwirkung von Alkalien auf Thiochronsäure und Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist schon erwähnt und durch Gleichungen verdeutlicht worden. Ich wende mich jetzt zur Rechtfertigung der hier angenommenen Formel, die von den früher aufgestellten abweicht. Hesse, der die Euthiochronsäure entdeckt hat, betrachtete sie als $C_5H_4S_2O_8$; Greiff dagegen, der darauf hinwies, dafs die Annahme von nur fünf Atomen Kohlenstoff unwahrscheinlich sei, gab die Formel $C_6H_6S_2O_{10}$. Dieselbe unterscheidet sich von der meinigen durch die Mehrannahme von zwei Wasserstoffatomen. Die folgenden Analysen sprechen aber durchweg für meine Ansicht, die auch durch die von Greiff gefundenen Zahlen unterstützt wird, da derselbe immer zu wenig Wasserstoff fand. Ferner beweist das Verhalten der Euthiochronsäure die Richtigkeit der Formel $C_6\begin{cases}(O_2)'' \\ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2\end{cases}$.

Wie es dieselbe ausdrückt, ist die Euthiochronsäure als Bioxychinonbisulfosäure anzusehen; sie mufs sich daher wie alle Chinone reduciren lassen und in das entsprechende Hydrochinon übergehen. Reducirende Mittel führen sie in der That in die weiter unten beschriebene Tetraoxybenzolbisulfosäure $C_6\begin{cases}(OH)_4 \\ (SO_3H)_2\end{cases}$ über.

Mehrere Versuche, die Euthiochronsäure aus ihrem Bleisalz darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate; beim Eindampfen bei gelinder Wärme trat Zersetzung ein. Bessere Resultate erhielt ich bei Anwendung des

Barytsalzes, welches ich mit der genau zur Bildung von schwefelsaurem Baryt erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte. Die erhaltene gelbe Lösung wurde erst auf dem Wasserbade eingedampft, dann über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Euthiochronsäure krystallisirte in langen gelben Nadeln aus, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen und an feuchter Luft zerfliefsen.

Euthiochronsaures Kalium. — Dieses Salz wird, wie bekannt, durch Kochen von thiochronsaurem oder bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali mit Kalilauge dargestellt. In der Regel erhielt ich es, wie Hesse, in mikroscopischen Krystallen, doch scheidet es sich zuweilen in ziemlich grofsen Prismen aus.

0,8572 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0325 H_2O.
0,3440 „ „ „ „ „ „ 0,0133 „
0,2648 „ „ „ „ „ „ 0,0100 „
0,2190 „ des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,1620 SK_2O_4
0,2534 „ „ „ „ „ „ „ 0,1904 „
0,2801 „ „ „ „ „ „ „ 0,1573 CO_2 u. 0,0153 H_2O.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6\begin{cases}O_2\\(OK)_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + 2\,H_2O$. Von dem Krystallwasser wird noch bei 160 bis 170° ein Molecul zurückgehalten.

	berechnet für $C_6\begin{cases}O_2\\(OK)_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + H_2O$		gefunden		Greiff's Formel $C_6\begin{cases}(OH)_2\\(OK)_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + H_2O$ verlangt
C_6	72	15,29	15,30	—	15,23
H_2	2	0,42	0,61	—	0,85
K_4	156,8	33,30	33,10	33,4	33,19
S_2	64	13,60	—	—	—
O_{11}	176	37,39	—	—	—
	470,8	100,00			
H_2O		3,69	3,81 3,79 3,80.		

Euthiochronsaures Natron habe ich, wie Greiff, durch Kochen von thiochronsaurem und bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali mit Natronlauge dargestellt.

0,2640 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1711 CO_2 und 0,0147 H_2O.

0,2003 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1401 $SNaO_4$.

	berechnet	gefunden Greiff	gefunden Graebe	Greiff's Formel $C_6\begin{cases}(OH)_2\\(ONa)_2\\(SO_3Na)_2\end{cases} + H_2O$ verlangt
C_6	17,73	17,70	17,68	17,64
H_2	0,49	0,73	0,62	0,98
Na_4	22,66	22,78	22,59	22,55
S_2	15,78	15,60	—	15,68
O_{11}	43,34	—	—	43,15
	100,00			100,00.

Euthiochronsaures Baryum, $C_6\begin{cases}O_2\\ \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ba\\(SO_3)_2Ba\end{cases} + 4\,H_2O$. — Dieses Salz habe ich, wie Hesse, durch Fällen von euthiochronsaurem Kalium mit Chlorbaryum erhalten; in Bezug auf die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften habe ich nur hinzuzufügen, dafs der Anfangs amorphe ockergelbe Niederschlag bei mehrstündigem Stehen krystallinisch wird, und man mit blofsem Auge erkennen kann, dafs sich längliche Prismen gebildet haben. Bei 130° hält es, wie Greiff und Hesse fanden, noch drei Molecule Krystallwasser zurück; ich habe es deshalb bei 170° so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war, und dann das so erhaltene, völlig von dem Krystallwasser befreite Salz analysirt.

1,1082 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 170° 0,1420, entsprechend 12,82 pC. H_2O.

0,2838 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,2297 $BaSO_4$.

0,3105 „ „ „ „ „ „ „ 0,1404 CO_2 u. 0,0053 H_2O.

0,3261 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1487 CO_2 und 0,0052 H_2O.

0,2420 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1974 $BaSO_4$.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6\begin{cases}(O_2)\\ O_2.Ba\\ (SO_3)_2Ba\end{cases}$:

	berechnet		gefunden		Die Formel von Greiff verlangt
C_6	72	12,63	12,56	12,46	12,59
H		0,00	0,18	0,16	0,35
Ba_2	274	48,07	47,6	48,08	47,91
S_2	64	11,23	—	—	11,17
O_{10}	160	28,07	—	—	27,98
	570	100,00.			
$4H_2O$		12,78	12,82.		

Auch der von Greiff für das bei 130° getrocknete Salz gefundene Wasserstoffgehalt stimmt besser mit meiner als mit seiner eigenen Formel :

	Greiff gefunden	Greiff berechnet	Meine Formel $C_6Ba_2S_2O_{10}$ + 3 H_2O verlangt
C	11,06	11,50	11,53
H	1,18	1,27	0,96
Ba	43,58	43,76	43,91
S	10,92	10,22	10,26.

Euthiochronsaures Silber, $C_6\begin{cases}O_2\\ (OAg)_2\\ (SO_3Ag)_2\end{cases}$. — Bei einer gröfseren Zahl von Silberbestimmungen habe ich den Silbergehalt immer etwas zu gering gefunden. Es scheint daher, dafs beim Fällen des Kalisalzes durch salpetersaures Silber nicht alles Kalium durch Silber ersetzt wird; qualitativ liefs sich auch nach lange fortgesetztem Auswaschen noch Kalium nachweisen. Aus folgender Verbrennung folgt aber unzweifelhaft, dafs das Silbersalz keinen Wasserstoff enthält, und diefs ist für meine Formel der Euthiochronsäure beweisend. Das lufttrockene Salz verlor bei 100° Nichts an Gewicht.

0,2601 Grm.	gaben	0,1885 AgCl	und 0,0073 Ag.		
0,2830	„	„	0,2105	„	
0,4260	„	„	0,3157	„	
0,3227	„	„	0,1233 CO_2	und 0,054 H_2O.	

	gefunden			berechnet für $C_6S_2Ag_4O_{10}$	berechnet für $C_6S_2Ag_3KO_{10}$	Hesse fand
C	10,4	—	—	9,9	10,9	—
H	0,12	—	—	0,0	0,0	—
Ag	57,2	56,1	55,9	59,3	49,0	56,5.

XIII. *Tetraoxybenzolbisulfosäure*, $C_6\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(SO_3H)_2\end{matrix}\right.$, *Hydroeuthiochronsäure.*

Tetraoxybenzolbisulfosaures Kali, $C_6\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(SO_3K)_2\end{matrix}\right. + H_2O$.— Euthiochronsaures Kali wird mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis die Lösung vollständig farblos ist; dann wird filtrirt und die Flüssigkeit eingeengt, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen. Nach dem Erkalten erhält man das tetraoxybenzolbisulfosaure Kali in schönen farblosen Säulen, die sich in der salzsauren Lösung von Zinnchlorür farblos erhalten, aber in reinem Wasser sofort gelbroth färben. Man mufs sie möglichst rasch auswaschen, auspressen und unter eine luftleere Glocke bringen. In ganz trockenem Zustande ist das Salz beständig, bei Gegenwart von Wasser dagegen oxydirt es sich rasch. Es ist in heifsem Wasser sehr löslich, kaltes Wasser löst es weniger reichlich. Die Lösungen werden an der Luft rasch roth, noch schneller nehmen sie diese Färbung durch Oxydationsmittel an. Sie reduciren salpetersaures Silber augenblicklich; aus salpetersaurem Quecksilberoxydul wird beim Kochen Quecksilber ausgeschieden. Eisenchlorid bringt eine dunkel-braunrothe Färbung hervor. Setzt man Alkalien zu, so scheiden sich an der Luft euthiochronsaure Salze aus.—Bei 130 bis 140° verliert das Salz sein Krystallwasser.

0,6244 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0553 H_2O.

0,2830 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,1989 CO_2 und 0,0292 H_2O.

0,2712 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,1232 SK_2O_4.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(SO_3K)_2\end{matrix}\right. + 2\,H_2O$:

	berechnet		gefunden
C_6	72	19,03	19,15
H_4	4	1,06	1,14
K_2	78,4	20,71	20,3
O_{10}	160	42,36	—
S_2	64	16,84	—
	378,4	100,00.	
$2\,H_2O$	36	8,64	8,85.

Wie schon erwähnt, oxydirt die atmosphärische Luft das tetraoxybenzolbisulfosaure Kali in alkalischer Lösung rasch zu euthiochronsauren Salzen. Läfst man auf dasselbe ein Oxydationsmittel in neutraler oder saurer Lösung einwirken, so nimmt die Lösung eine rothgelbe Färbung an und aus derselben setzen sich schöne mennigrothe Nadeln ab. Zur Darstellung dieses Salzes habe ich die Lösung von tetraoxybenzolbisulfosaurem Kali kurze Zeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gekocht, abfiltrirt und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Ausbeute war keine sehr gute und ich konnte deshalb die Natur der rothen Nadeln bis jetzt noch nicht ganz sicher feststellen; doch beabsichtige ich in einer späteren Mittheilung hierauf zurückzukommen.

Tetraoxybenzolbisulfosaures Natron, $C_6\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(SO_3Na)_2\end{matrix}\right. + 2H_2O$, wurde aus dem euthiochronsauren Natron durch Zinn und Salzsäure in derselben Art dargestellt, wie oben beim Kalisalz beschrieben. Aus der heifsen Lösung schied es sich beim Erkalten in Säulen aus, die in heifsem Wasser sich

sehr leicht, weniger in kaltem lösen. Es verhält sich gegen den Sauerstoff der Luft, gegen salpetersaures Silber u. s. w. gerade so wie das tetraoxybenzolbisulfosaure Kali.

0,5730 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,0508 H_2O.

0,3977 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1650 SNa_2O_4.

0,2540 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1914 CO_2 und 0,0320 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_6	72	20,8	20,6
H_4	4	1,1	1,4
Na_2	46	13,3	13,7
O_{10}	160	46,3	—
S_2	64	18,5	—
	346	100,0.	

XIV. *β Hydrochinonbisulfosäure*, $C_6\begin{cases}(OH)_2\\H_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$.

Wie oben angegeben, erhält man das Kalisalz dieser Säure bei Einwirkung sehr verschiedenartiger Reagentien auf thiochronsaures Kali. Um die freie Säure darzustellen, habe ich das hydrochinonbisulfosaure Kali mit basisch-essigsaurem Blei gefällt, den weifsen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen, bis die Säure vollständig erstarrt war. Sie besteht aus gut ausgebildeten harten dicken Tafeln, die an der Luft rasch zerfliefsen, sich leicht in Alkohol, kaum in Aether lösen. Sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Eisenchlorid färbt sie schön blau.

β Hydrochinonbisulfosaures Kali, $C_6\begin{cases}(OH)_2\\H_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + 4\,H_2O$. — Von den verschiedenen oben angeführten Bildungsweisen

eignet sich das Erhitzen von thiochronsaurem Kali mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140 bis 150° am Besten zur Darstellung dieses Kalisalzes. Man mufs die Röhre so lange erwärmen, bis alle gelben Krystalle verschwunden sind; dann reinigt man die ausgeschiedene weifse Masse durch Umkrystallisiren aus Wasser. Beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung scheidet sich das hydrochinonbisulfosaure Kali in glänzenden, durch schiefe Endflächen abgestumpften Säulen aus, die bei langsamem Krystallisiren leicht zolllang erhalten werden können. Zuweilen haben die Krystalle durch Vorherrschen zweier Säulenflächen einen tafelartigen Habitus. Ueber Schwefelsäure verwittern sie und verlieren, wenn man sie lange genug stehen läfst, alles Krystallwasser.

1,0004 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,1688 H_2O.

1,0296 „ „ „ „ „ „ 0,2050 „

0,2906 „ bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,2196 CO_2 und 0,0322 H_2O.

0,2529 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1269 SK_2O_4.

0,2220 „ „ „ „ „ „ 0,2340 $SBaO_4$.

	berechnet		gefunden
C_6	72	20,79	20,60
H_2	4	1,16	1,28
S_2	64	22,63	22,55
K_2	78,4	18,48	18,74
O_8	128	36,94	—
	346,4	100,00.	
$4\,H_2O$		17,2	16,9 u. 16,6.

Das hydrochinonbisulfosaure Kali ist in heifsem Wasser sehr löslich, kaltes Wasser löst es viel weniger. Die Lösungen reagiren neutral; sie nehmen durch Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung an, die beim Erwärmen in eine braune übergeht. Chlorbaryum und Chlorcalcium erzeugen keine Fällungen, essigsaures Blei bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der in Wasser unlöslich, in Essigsäure leicht löslich

ist. Salpetersaures Silber fällt sie nicht, wird aber beim Kochen reducirt. Quecksilberchlorid, welches ebenfalls keinen Niederschlag erzeugt, wird in Quecksilberchlorür übergeführt. Aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul scheidet sich beim Erwärmen mit dem Kalisalz Quecksilber aus. In Alkohol ist das hydrochinonbisulfosaure Kali unlöslich.

βHydrochinonbisulfosaures Calcium, aus der freien Säure und kohlensaurem Kalk dargestellt, ist eine in Wasser aufserordentlich leicht lösliche Verbindung, die aus der bis zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung sich in Tafeln ausscheidet.

Hesse hat durch Behandeln von Chinasäure mit Schwefelsäure eine Hydrochinonbisulfosäure erhalten, die mit der aus Thiochronsäure entstehenden nicht identisch ist, wie sich aus einem Vergleich der Eigenschaften ergiebt. Die erste dieser beiden isomeren Säuren konnte Hesse nicht krystallisirt erhalten, während meine Säure leicht in Tafeln zu gewinnen ist. Das Kalisalz der Hesse'schen Säure verliert erst bei 150° das Krystallwasser, das der anderen schon im Exsiccator über Schwefelsäure. Das Kalksalz der zuerst genannten Sulfosäure entsteht durch Fällen des Kalisalzes mit Chlorcalcium und ist in kaltem Wasser wenig löslich; das der zweiten kann auf diesem Wege nicht erhalten werden, da es auch von kaltem Wasser sehr reichlich gelöst wird.

Zur Unterscheidung der beiden Sulfosäuren schlage ich vor, die von Hesse erhaltene Säure αHydrochinonbisulfosäure, die von mir dargestellte dagegen βHydrochinonbisulfosäure zu nennen. Die Ursache dieser Isomerie ist in einer relativ verschiedenen Stellung der Schwefelsäurereste zu den Hydroxylen zu suchen.

XV. *Trichlorhydrochinonsulfosäure*, $C_6\begin{cases}(OH)_2\\Cl_3\\SO_3H\end{cases}$.

Trichlorchinon löst sich in einer erwärmten Lösung von schwefligsaurem Kali auf und nach dem Erkalten scheidet sich ein weifses Salz aus, welches sich in Wasser sehr leicht löst. Ich habe dasselbe sowohl bei Anwendung von neutralem, wie von saurem schwefligsaurem Kali erhalten. In der Mutterlauge befindet sich noch ein zweites Salz, welches weiter unten besprochen werden soll.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt erhält man das *trichlorhydrochinonsulfosaure Kali* in mikroscopischen Krystallen, die bei 110 bis 120° ihr Krystallwasser verlieren.

0,5698 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0313 H_2O.

0,6342 „ „ „ „ „ „ 0,0360 „

0,3044 „ des wasserfreien Salzes gaben 0,2420 CO_2 und 0,0191 H_2O.

0,3041 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2350 CO_2 und 0,0195 H_2O.

0,2846 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0749 SK_2O_4.

0,2011 „ „ „ „ „ 0,2576 AgCl.

Die Zahlen führen zur Formel $C_6\begin{cases}(OH)_2\\Cl_3\\SO_3K\end{cases} + H_2O$:

	berechnet		gefunden	
C_6	72	21,72	21,82	21,33
H_2	2	0,60	0,60	0,71
Cl_3	106,5	32,12	31,76	—
S	32	9,67	—	—
K	39	11,77	11,90	—
O_5	80	24,12	—	—
	331,5	100,00.		
1 H_2O		5,1	5,3	5,6.

Das trichlorhydrochinonsulfosaure Kali ist in heifsem Wasser sehr löslich, in kaltem etwas weniger; auch von Alkohol wird es leicht gelöst. Eisenchlorid färbt die Lö-

sungen desselben tief blau; beim Kochen geht diese Färbung in eine braune über. Essigsaures Blei erzeugt einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Chlorbaryum und Chlorcalcium bringen keine Fällungen hervor. Salpetersaures Silber wird beim Erwärmen reducirt. Kalilauge färbt sie roth und bei längerem Stehen an der Luft scheiden sich Nadeln von monochlorbioxychinonsulfosaurem Kali $C_6\begin{cases}O_2\\Cl\\(OK)_2\\SO_3K\end{cases}$ aus, welches aus dem trichlorhydrochinonsulfosauren Kali sich bildet, wie die Chloranilsäure aus Tetrachlorhydrochinon:

$$C_6\begin{cases}(OH)_2\\Cl_3\\SO_3K\end{cases} + 2\,KHO + O = C_6\begin{cases}O_2\\Cl\\(OK)_2\\SO_3K\end{cases} + 2\,HCl.$$

Neben diesen Nadeln entstehen häufig noch braun oder gelbbraun gefärbte Salze, die ich nicht untersucht habe.

Die freie *Trichlorhydrochinonsulfosäure* habe ich durch Zersetzung des Bleisalzes dargestellt, welches sich durch Fällen des Kalisalzes mit basisch-essigsaurem Blei bildet. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen, bis die Masse erstarrt war. Die Trichlorhydrochinonsulfosäure krystallisirt in langen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen und an feuchter Luft zerfliefsen. Sie reagirt stark sauer und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

XVI. *Monochlorbioxychinonsulfosäure*, $C_6\begin{cases}OH\\Cl\\(OH)_2\\SO_3H\end{cases}$.

Die Darstellung des monochlorbioxychinonsulfosauren Kali's aus Trichlorhydrochinonsäure habe ich oben erwähnt

und auch schon angeführt, dafs häufig braune Producte in reichlicher Menge neben demselben entstehen.

Eine gute Methode, dasselbe zu gewinnen, habe ich bisher nicht auffinden können; am Zweckmäfsigsten scheint es mir zu sein, die Lösung von trichlorhydrochinonsulfosaurem Kali mit Kalilauge zu versetzen und in einer flachen Schale an der Luft stehen zu lassen, bis sich rothe Nadeln ausscheiden. Dieselben werden aus Wasser, in dem sie sich mit purpurrother Farbe lösen, umkrystallisirt. Sie sind sowohl in heifsem, wie in kaltem Wasser sehr löslich, lösen sich dagegen weniger in einer alkalischen Flüssigkeit und nicht in Alkohol.

0,3887 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0318 H_2O.

0,3472 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2505 CO_2 und 0,0058 H_2O.

0,1296 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0910 SK_2O_4.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6\begin{cases}O_2\\Cl\\(OK)_2\\SO_3K\end{cases} + 2\,H_2O$:

	berechnet		gefunden
C_6	72	19,55	19,67 (H = 0,18)
S	32	8,68	—
K_3	117	31,75	31,56
Cl	35,5	9,63	—
O_7	112	30,39	—
	368,5	100,00.	
2 H_2O		8,8	8,2.

Chlorcalcium fällt aus der wässerigen Lösung ein rothvioletttes Kalksalz, das in Wasser unlöslich ist.

Auf Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten Lösung des Kalisalzes erhält man einen aus gelben Krystallen bestehenden Niederschlag, der sich in Wasser mit blutrother Farbe löst und beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung in gelben Blättchen ausscheidet. In salzsäurehaltigem Wasser

ist er viel weniger löslich, wie in reinem Wasser. Wie folgende Analyse zeigt, ist diese Verbindung ein saures Salz der Monochlorbioxychinonsulfosäure.

0,1403 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,0426 K_2SO_4.

	berechnet für $C_6\begin{cases}O_2\\Cl\\(OH)_2\\SO_3K\end{cases}$	gefunden
K	13,8	13,5.

Sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus.

In den Eigenschaften und dem Verhalten zeigen die beiden Kalisalze eine grofse Aehnlichkeit mit der Chloranilsäure und dem chloranilsauren Kali. Vergleicht man die Formeln :

$$C_6\begin{cases}O_2\\(OH)_2\\Cl\\(SO_3K)\end{cases} \qquad C_6\begin{cases}O_2\\(OH)_2\\Cl_2\end{cases}$$

Saures monochlorbioxychinonsulfos. Kali — Chloranilsäure

$$C_6\begin{cases}O_2\\(OK)_2\\Cl\\(SO_3K)\end{cases} \qquad C_6\begin{cases}O_2\\(OK)_2\\Cl_2\end{cases}$$

Monochlorbioxychinonsulfos. Kali — Chloranilsaures Kali,

so sieht man, dafs sich diefs durch die Constitution dieser Verbindungen erklärt. Die ersteren enthalten nämlich an Stelle von einem Atom Chlor der Chloranilsäure die Gruppe (SO_3K).

Durch Zinn und Salzsäure erhält man aus dem monochlorbioxyhydrochinonsulfosauren Kali ein farbloses Salz, welches ich wegen Mangel an Material nicht weiter untersuchen konnte. Vermuthlich hat es die Formel $C_6\begin{cases}(OH)_4\\Cl\\SO_3K\end{cases}$ und ist als monochlortetraoxybenzolsulfosaures Kali anzusehen. Durch Oxydationsmittel geht dasselbe wieder in das saure Kalisalz der Monochlorbioxychinonsäure über.

XVII. *Bildung von Euthiochronsäure aus Trichlorchinon.*

In den Mutterlaugen des durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Trichlorchinon erhaltenen trichlorhydrochinonsulfosauren Kali's ist noch ein gelbgefärbtes Salz enthalten, welches ich nicht von den Beimengungen trennen konnte. Ich habe daher, um zu einer reinen Verbindung zu gelangen, die obige Mutterlauge direct mit Kalilauge gekocht und so ein gelbes Krystallpulver erhalten, welches in seinen Eigenschaften vollkommen dem euthiochronsauren Kali gleicht. Eine Kalibestimmung gab folgende Zahlen :

0,3062 Grm. bei 140° getrocknete Substanz gaben 0,2254 SK_2O_4.

	berechnet	gefunden
K	33,3	33,0.

Da das Barytsalz sehr characteristisch ist und bei der Analyse leicht gute Resultate giebt, so habe ich dasselbe durch Fällen der Lösungen des Kalisalzes mittelst Chlorbaryum dargestellt.

0,3669 Grm. bei 160° getrocknete Substanz gaben 0,1667 CO_2 und 0,0062 H_2O.

0,2720 Grm. bei 160° getrocknete Substanz gaben 0,2217 SK_2O_4.

Die Zahlen führen zur Formel $C_6\begin{cases}(O_2)\\ O_2Ba\\ (SO_3)_2Ba\end{cases}$:

	berechnet	gefunden
C	12,6	12,4
H	0,0	0,15
Ba	48,1	48,1.

Analysen wie Eigenschaften beweisen die Identität des erhaltenen Salzes mit euthiochronsaurem Baryt.

Man gelangt also vom Trichlorchinon wie vom Tetrachlorchinon zur Euthiochronsäure; nur habe ich das bei dem ersten sich bildende Zwischenproduct, welches vielleicht eine ähnliche Zusammensetzung wie die Thiochronsäure hat, nicht isoliren können.

In dem vorhergehenden experimentellen Theile wurden alle aus dem Tetra- und Trichlorchinon sich herleitenden Verbindungen einzeln abgehandelt, mit Ausnahme derjenigen, die durch Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Tetrachlorchinon entstehen. Nachdem aber die Constitution der Chloranilsäure festgestellt worden ist, ergiebt sich auch die Zusammensetzung dieser Substanzen, ohne dafs neue experimentelle Beweise erforderlich wären. Die Chloratome des Tetrachlorchinons, die bei der Bildung der Chloranilsäure durch Hydroxyl ersetzt werden, sind im Chloranilamid $C_6Cl_2(O_2)''(H_2N)_2$ und Chloranilphenylamid $C_6Cl_2(O_2)''(C_6H_5.HN)_2$ durch Amid und Phenylamid vertreten, und es sind daher alle Körper, zu denen man vom Chloranil ausgehend gelangt, als aufgeklärt anzusehen. Der besseren Uebersicht wegen stelle ich sie im Folgenden zusammen:

$C_6Cl_3H(O_2)''$	Trichlorchinon.
$C_6Cl_4(O_2)''$	Tetrachlorchinon.
$C_6Cl_2\begin{cases}(O_2)''\\(OH)_2\end{cases}$	Chloranilsäure, Bichlorbioxychinon.
$C_6Cl_2\begin{cases}(O_2)''\\(H_2N)_2\end{cases}$	Chloranilamid, Bichlorbiamidochinon.
$C_6Cl_2\begin{cases}(O_2)''\\H_2N\\OH\end{cases}$	Chloranilaminsäure, Bichloramidooxychinon.
$C_6Cl_2\begin{cases}(O_2)''\\(C_6H_5.HN)_2\end{cases}$	Chloranilphenylamid, Bichlorbiphenylamidochinon.
$C_6\begin{cases}(O_2)''\\(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$	Euthiochronsäure, Bioxychinonbisulfosäure.
$C_6\begin{cases}(O_2)''\\(OH)_2\\Cl\\SO_3H\end{cases}$	Monochlorbioxychinonsulfosäure.
$C_6\begin{cases}OH\\O(SO_3H)\\(SO_3H)_4\end{cases}$	Thiochronsäure.

$C_6Cl_3H(OH)_2$	Trichlorhydrochinon.
$C_6Cl_4(OH)_2$	Tetrachlorhydrochinon.
$C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}\right.$	β Hydrochinonbisulfosäure.
$C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}\right.$	Bichlorhydrochinonbisulfosäure.
$C_6Cl_3\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$	Trichlorhydrochinonsulfosäure.
$C_6Cl_2(OH)_4$	Hydrochloranilsäure, Bichlortetraoxybenzol.
$C_6\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(SO_3H)_2\end{matrix}\right.$	Tetraoxybenzolbisulfosäure.

$C_6Cl_3H\left\{\begin{matrix}O - O\\OH \quad OH\end{matrix}\right\}C_6Cl_3H$	Hexachlorchinhydron.
$C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}O - O\\OH \quad OH\end{matrix}\right\}C_6Cl_4$	Octochlorchinhydron.
$C_6Cl_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}O - O\\OH \quad OH\end{matrix}\right\}C_6Cl_2(OH)_2$	Tetrachlortetraoxychinhydron.

Bei der Aufstellung der Formel des Chinons wurde bisher nicht berücksichtigt, welche relative Stellung im Benzolkern die beiden Wasserstoffatome haben, die durch die zweiwerthige Gruppe (O_2) ersetzt sind.

Diese noch zu lösende Frage fällt offenbar mit der nach der Lage der Hydroxyle im Hydrochinon zusammen. Es hatten sich bisher keine Anhaltspunkte zur Beantwortung derselben auffinden lassen. Folgende Betrachtung ist aber, wie ich glaube, im Stande, zur Lösung dieser Aufgabe wesentlich mit beizutragen.

Aus der Thatsache, dafs nur Hydrochinon aber nicht die beiden Isomeren, Brenzcatechin und Resorcin, durch Oxydationsmittel in ein Chinon übergehen, folgt, dafs eine ganz bestimmte relative Stellung der Hydroxyle erforderlich ist, damit die Vereinigung der beiden Sauerstoffatome unter sich erfolgen kann. Diefs erklärt sich offenbar am Einfachsten, wenn man annimmt, im Hydrochinon seien die beiden

Hydroxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden, und nur in diesem Fall, wenn die Hydroxyle des Bioxybenzols sich so nahe stehen wie möglich, kann die Bildung der Gruppe $(O_2)''$ erfolgen. Es ist dann verständlich, dafs aus Brenzcatechin und Resorcin, in denen dieser Ansicht nach die Hydroxyle die Stellungen 1,3 und 1,4 nach Kekulé'scher Bezeichnung haben, kein Chinon entsteht.

Da keine einzige Thatsache dieser Anschauungsweise widerspricht, so halte ich sie für sehr wahrscheinlich und gebe im Folgenden die ihr entsprechenden Formeln des Chinons und Hydrochinons :

```
  H   H              H   H
  C — C              C — C
 //   //            //   //
HC     CH          HC     CH
  \   /              \   /
  C=C                C=C
  |  |             (OH) (OH)
  O  O
   \/
 Chinon            Hydrochinon.
```

Zum Schlufs werde ich den Einflufs, den die Sauerstoffgruppe des Chinons auf die übrigen im Molecul befindlichen Atome ausübt, besprechen. Bei der Chloranilsäure habe ich schon darauf hingewiesen, dafs die gechlorten Chinone wesentlich in ihrem Verhalten von den übrigen Chlorsubstitutionsproducten der aromatischen Reihe abweichen. Die Chloratome werden in den ersteren leicht durch Hydroxyl, die Amidogruppe oder den Schwefelsäurerest, SO_3H, ersetzt, während in den letzteren diefs nicht möglich ist, mit alleiniger Ausnahme des aus Pikrinsäure erhaltenen Monochlortrinitrobenzols, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, welches sich leicht in Pikramid oder Prikrinsäure verwandelt.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs der Eintritt von Sauerstoff in eine organische Verbindung den chemischen Character des Chlors und Wasserstoffs in sehr hohem Grade

ändert, wenn Sauerstoff und Chlor oder Wasserstoff mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, wie in den Säurechloriden und Aldehyden. Bei den gechlorten Chinonen zeigt sich aber die interessante Thatsache, dafs in Folge der eigenthümlichen Gruppirung des Sauerstoffs in demselben die mit anderen Kohlenstoffatomen verbundenen Wasserstoff- oder Chloratome eben so stark beeinflufst werden. Der Unterschied in dem chemischen Verhalten des Chlors im Tetrachlorchinon und in dem der gechlorten Benzole ist unstreitig ein gröfserer, wie wir ihn beim Benzylchlorid, C_6H_5, CH_2Cl, und beim Benzoylchlorid, C_6H_5, COCl, beobachten.

Der Eintritt der Gruppe (O_2) ins Benzol ändert ferner vollständig die Eigenschaften des mit dem Kohlenstoffkern verbundenen Wasserstoffs. Derselbe verhält sich im Trichlorchinon, wie das in den Aldehyden an das Carbonyl gebundene Wasserstoffatom. Durch Einwirkung von Alkalien tritt, wie oben nachgewiesen, Hydroxyl an seine Stelle, indem entweder der Sauerstoff der Luft oxydirend wirkt, oder ein Theil der Substanz gleichzeitig reducirt wird, genau wie bei der Bildung von Benzoësäure aus Bittermandelöl. In der Entstehung von Trichlorhydrochinonsulfosäure aus Trichlorchinon und schwefligsaurem Kali besitzen wir ein zweites Beispiel für die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffs im Trichlorchinon.

Die von Hofmann beobachtete Bildung von Biphenylamidochinon *) aus Chinon und Anilin beruht gleichfalls auf der leichten Vertretbarkeit zweier Wasserstoffatome im Chinon:

$$C_6\begin{cases}(O_2)'' \\ H_4\end{cases} + 2\,C_6H_5(H_2N) = C_6\begin{cases}(O_2)'' \\ H_2 \\ (C_6H_5 . HN)_2\end{cases} + H_4$$

Biphenylamidochinon.

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863.

Endlich wird in der Thiochronsäure die Gruppe SO_3H schon bei Einwirkung sehr verdünnter, schwach erwärmter Lösungen von Alkalien durch Hydroxyl ersetzt, während aus der Benzolsulfosäure erst durch Schmelzen mit Kalihydrat Phenol entsteht.

Dafs in den Chinonen nicht blofs die Gegenwart der beiden Sauerstoffatome, sondern auch die Art und Weise, wie sie gruppirt sind, für das Verhalten der im Molecul befindlichen Atome von Einflufs ist, folgt aus den Eigenschaften der Hydrochinone. In den letzteren findet nur dann ein Austausch des Chlors gegen Hydroxyl statt, wenn gleichzeitig die Hydrochinonhydroxyle in die Gruppe (O_2) übergehen, wie bei der Bildung von Chloranilsäure aus Tetrachlorhydrochinon und Kalihydrat bei Gegenwart atmosphärischer Luft. Diese Substitution erfolgt aber nicht, wenn kein Sauerstoff zugegen ist, oder wenn man die Bildung der Gruppe (O_2) dadurch unmöglich macht, dafs man Aethyl oder Acetyl in die Hydroxyle einführt. Auch die Thatsache, dafs schwefligsaure Salze nicht auf die gechlorten Hydrochinone wirken, ist eine Bestätigung obiger Ansicht.

In dem experimentellen Theile haben wir bei einer Reihe von Beispielen gesehen, dafs der Einflufs der Sauerstoffgruppe (O_2) auf das chemische Verhalten der übrigen vier im Chinon mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome oder Atomgruppen sich nicht in gleicher Stärke auf alle vier erstreckt, sondern dafs zwei sich leichter herausnehmen lassen, wie die beiden anderen. Ich brauche nur an die Bildung von Chloranilsäure aus Tetra- und Trichlorchinon, an die Einwirkung von Anilin auf Chinon zu erinnern, um die Beweise für das Gesagte zu liefern. Es wirft sich nun die Frage auf: welche Lage nehmen die beiden leicht angreifbaren Plätze im Chinon den Sauerstoffatomen gegenüber ein? Die Erfahrung lehrt uns, dafs der Sauerstoff diejenigen Chloratome, die ihm im Molecul

am Nächsten liegen, auch am Meisten befähigt, doppelten Austausch zu zeigen. Monochloraceton, $CH_2Cl-CO-CH_3$, ist gegen Wasser beständiger wie Chloracetyl CH_3-COCl. In der aus Milchsäure entstehenden Chlorpropionsäure, $CH_3-CHCl-CO_2H$, wird das Chlor viel leichter herausgenommen, wie in der von W i c h e l h a u s aus der Glycerinsäure erhaltenen Chlorpropionsäure $CH_2Cl-CH_2-CO_2H$.

Dasselbe gilt für den Wasserstoff, der auch in der Gruppe COH des Aldehyds viel leichter zu ersetzen ist, wie im Aceton. Bei der Einwirkung von Brom auf Propionsäure substituirt dasselbe einen Wasserstoff, der dem Carboxyl am Nächsten liegt, da nach den Versuchen von B u f f hierbei die Brompropionsäure von der Formel $CH_3-CHBr-CO_2H$ entsteht.

Ich halte es daher für sehr wahrscheinlich, dafs im Chinon die beiden leicht angreifbaren Plätze der Gruppe (O_2) benachbart liegen, und dafs daher z. B. die Chloranilsäure und das Biphenylamidochinon folgende Formeln haben:

```
                    H   H                          Cl   Cl
                    C = C                          C  = C
                  /       \                      /        \
( C6H5 }N) C               C ( C6H5 }N)   HO—C              C—OH
(  H   }   ||              ||(  H   }         ||            ||
           C      —       C                   C      —      C
           O              O                   O             O
             \          /                       \         /
      Biphenylamidochinon                      Chloranilsäure.
```

Es läfst sich diese Ansicht leicht auf alle übrigen Chinone ausdehnen, und es ist daher unnöthig, diese Betrachtung hier weiter auszuführen. Ich will nur noch darauf aufmerksam machen, dafs aus dieser aufgelösten Formel der Chloranilsäure folgt, dafs im Trichlorchinon das Wasserstoffatom einem der Sauerstoffatome benachbart ist.

Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie in Berlin, den 2. December 1867.

Ueber die s. g. Additionsproducte der aromatischen Verbindungen;

von *Demselben.*

Unter dem Namen der Additionsproducte aromatischer Verbindungen wird ziemlich allgemein eine Klasse von Körpern zusammengefafst, die aus dem Benzol und seinen Derivaten durch directe Vereinigung mit Atomen oder Atomgruppen entstehen. In den meisten Abhandlungen und Lehrbüchern werden sie als moleculare Verbindungen bezeichnet, und in Folge hiervon wird z. B. das Mitscherlich'sche Benzolchlorid, $C_6H_6Cl_6$, entweder als eine Anlagerung von sechs Atomen Chlor an Benzol oder von drei Moleculen Salzsäure an Trichlorbenzol betrachtet. Diese Ansicht entspricht vollständig der Thatsache, dafs die Additionsproducte leicht wieder in Verbindungen vom Benzoltypus übergehen; sie giebt aber kein klares Bild über die Art und Weise, wie die Atome unter sich zusammenhängen. Die weniger allgemein angenommene Anschauungsweise, welche dieselben zu den Fettkörpern hinzuzählt, trifft dagegen dieser Vorwurf nicht; sie bietet uns aber keine Erklärung für die leichte Rückbildung von wahren aromatischen Verbindungen aus denselben.

Diesen beiden Ansichten habe ich in Gemeinschaft mit Born in einer Arbeit über Hydrophtalsäure *) eine andere gegenübergestellt, welche die Vortheile beider vereinigt, ohne ihre Nachtheile zu besitzen. Wir hatten diese Betrachtungsweise damals nur kurz ausgesprochen und nur auf die Hydrophtalsäure angewandt, indem wir vor Veröffentlichung

---

*) Diese Annalen CXLII, 330.

einer ausführlichen Begründung noch neues experimentelles Material sammeln wollten. Ich sehe mich aber veranlafst, diefs jetzt schon zu thun, da ich in meiner vorhergehenden Abhandlung über Chinon auf dieselbe Bezug nehmen mufste und bei persönlichem Gespräch sich mir wiederholt Gelegenheit bot, zu bemerken, dafs dieselbe der Kürze wegen, in der wir sie mitgetheilt hatten, vielfach unbeachtet geblieben ist.

Im Folgenden führe ich aus der schon citirten Arbeit über Hydrophtalsäure die betreffende Stelle an.

„Nimmt man an, dafs für die aromatischen Verbindungen der geschlossene Ring das Wesentlichste ist, und dafs in den Additionsproducten diese ringförmige Bindung erhalten bleibt, indem durch den Hinzutritt von zwei, vier oder sechs Verwandtschaftseinheiten zum aromatischen Kern nur die doppelte Bindung von eben so viel Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt wird, so kann möglicherweise deshalb der leichte Uebergang der Additionsproducte in Körper vom Benzoltypus erfolgen, weil bei dieser ringförmigen Bindung von sechs Kohlenstoffatomen die Art der Lagerung der letzteren, wie sie nach Kekulé im Benzol anzunehmen ist, einen stabileren Character trägt, als die weniger innige der Additionsproducte. Hiermit steht auch im Einklang, dafs es bis jetzt nicht gelungen ist, mehr wie sechs Valenzen zum Benzol zu addiren, während doch acht erforderlich sind, um die doppelte Bindung und die ringförmige Schliefsung zu lösen."

Folgende Formeln der durch Addition von zwei, vier und sechs Atomen Chlor aus Benzol entstehenden Körper werden diese Ansicht *) verdeutlichen.

---

*) Nachdem ich diese Abhandlung geschrieben hatte, ersehe ich aus Buff's Lehrbuch über die Grundlehren der theoretischen

```
 H     H
 C  —  C
//     //
HC     CH
 \     /
 C  =  C
 H     H
```

Benzol.

```
 H     H
 C  —  C
//     //
HC     CH
 \     /
 C  —  C
HCl   HCl
```

Benzolbichlorid.

```
 H     HCl
 C  —  C
//      \
HC      CHCl
 \      /
 C  —  C
HCl   HCl
```

Benzoltetrachlorid.

```
   HCl     HCl
    C   —   C
   /         \
HClC         CHCl
   \         /
    C   —   C
   HCl     HCl
```

Benzolhexachlorid.

Diese Anschauungsweise steht mit der Kekulé'schen Theorie der aromatischen Verbindungen durchaus nicht im Widerspruch; sie dehnt dieselbe nur auf Substanzen aus, auf die sie Kekulé bisher nicht angewandt hat, und betrachtet in Folge dessen nicht die abwechselnd einfache und doppelte Bindung der sechs Kohlenstoffatome unter einander, sondern das ringförmige Zusammenhängen derselben als das eigentliche Wesen der aromatischen Verbindungen. Ich rechne deshalb auch die Additionsproducte, in denen, wie in obigen Formeln, die doppelte Bindung nicht mehr oder nur noch ein- oder zweimal vorkommt, zu denselben, betrachte dagegen die Derivate der offenen Kette, welche folgende Formel darstellt, in der A ein beliebiges einwerthiges Element bedeutet :

Chemie, dafs die hier gegebene Formel für Benzolhexachlorid mit der von Buff für das Benzolbromid aufgestellten übereinstimmt.

Ich halte mich aber doch zur Veröffentlichung meiner Ansichten über die Additionsproducte berechtigt, da ich mich in zwei experimentellen Arbeiten (über Chinasäure und Hydrophtalsäure) mit denselben beschäftigt, habe, und Buff seine Formel weder ausführlich begründet noch die ihr zu Grund liegende Idee auf die Additionsproducte allgemein angewandt hat.

$$CA_2 = CA - CA = CA - CA = CA_2$$

als nicht mehr zu denselben gehörend.

Hierdurch wird keine bisher zu der aromatischen Gruppe hinzugerechnete Verbindung aus derselben ausgeschlossen, da ich in der vorhergehenden Abhandlung nachgewiesen habe, dafs das Chinon als ein Substitutionsproduct angesehen werden mufs und wir also kein Derivat der offenen Kette kennen. Diese Anschauungsweise dehnt im Gegentheil den Begriff aromatisch auf Verbindungen aus, über deren Stellung im System man bisher unklar war, wie z. B. auf die Chinasäure $C_6H_7(OH)_4(CO_2H)$ und die Benzoleïnsäure $C_6H_9(CO_2H)$. Sie hält aber daran fest, dafs der geschlossene Ring von sechs Kohlenstoffatomen für die aromatischen Verbindungen characteristisch ist, und dafs daher dieser Name eine ganz bestimmte und scharf begrenzte Körperklasse bezeichnet. In Folge dessen bin ich der Ansicht, dafs die Einwände, die Erlenmeyer *) gegen denselben als wissenschaftliche Bezeichnung gemacht hat, ungerechtfertigt sind. Ich halte es für unnöthig, ausführlicher hierauf einzugehen, da es durch Kekulé, meiner Meinung nach, hinreichend klar bewiesen ist, dafs allen aromatischen Verbindungen ein solcher Kern zu Grunde liegt, und wende mich daher jetzt zu den Betrachtungen, die mich veranlafst haben, obige Ansicht über die Constitution der Additionsproducte aufzustellen.

1) Chlor und Brom verhält sich gegen Benzol wie gegen Aethylen, nur mit dem Unterschied, dafs während sich zum Aethylen zwei Chloratome hinzuaddiren, das Benzol sich mit sechs verbinden kann. Nimmt man nun an, wie es die meisten Chemiker thun, bei der Bildung von Aethylenchlorid aus Aethylen gehe die doppelte Bindung der Kohlenstoff-

*) Diese Annalen CXXXVII, 349.

atome in eine einfache über, so folgt daraus, dafs wahrscheinlich dasselbe beim Benzol stattfindet.

2) Es gelingt nicht, durch Addition von vier Atomen Chlor zum Aethylen zwei Molecule Bichlorgrubengas zu erhalten, oder, mit anderen Worten, die Kohlenstoffatome vollständig von einander zu trennen. Dasselbe zeigt sich beim Benzol, zu dem man auch nur sechs Atome Chlor addiren kann, also gerade so viel als nöthig sind, um die doppelten Bindungen in einfache überzuführen.

3) Aethylenchlorid giebt mit alkoholischer Kalilauge Monochloräthylen, indem sich Salzsäure abspaltet. Aus dem Benzolchlorid entsteht unter denselben Umständen Trichlorbenzol ($C_6Cl_3H_3$) und drei Molecule Salzsäure.

4) Für den leichten Uebergang der Additionsproducte in Verbindungen vom Benzoltypus besitzen wir in der Fettreihe ein Analogon in dem Verhalten der s. g. Jodhydrate und Hydrate von Amylen und Hexylen.

5) Zu diesen vier Gründen, die dafür sprechen, dafs die Additionsproducte sich zum Benzol verhalten, wie das Aethylenbromid zum Aethylen oder das Amylenjodhydrat zum Amylen, kommt noch als fünfter hinzu, dafs obige Ansicht die einzige ist, welche gestattet, sich eine bestimmte Idee über die Lagerung der Atome in den Additionsproducten zu machen, und die zugleich eine Erklärung für die Beziehungen derselben zum Benzol giebt. Dieser Grund ist vielleicht deshalb als der wichtigste anzusehen, weil er unabhängig von der Ansicht ist, die man über die Constitution des Aethylens aufstellt.

Die Additionsproducte zerfallen naturgemäfs in drei Abtheilungen, die man auf die Kohlenwasserstoffe C_6H_{12}, C_6H_{10} und C_6H_8 zurückführen kann. Ich halte es daher für

zweckmäfsig, den letzteren Namen beizulegen, und schliefse mich bei der Wahl derselben an die Nomenclatur an, die kürzlich A. W. Hofmann *) für die Kohlenwasserstoffe veröffentlicht hat. Derselbe belegt die drei Verbindungen C_6H_{12}, C_6H_{10} und C_6H_8 mit den Namen Sexten, Sextin und Sexton, während er C_6H_{14} als Sextan bezeichnet. Da aber diese Benennungen allgemein gegeben sind, ohne auf die verschiedenen Isomerieen Rücksicht zu nehmen, so mufs man in einem speciellen Fall angeben, welches Sexten u. s. w. man im Sinne hat. Um nun bei den Kohlenwasserstoffen, die hier in Betracht kommen, die Beziehungen zum Benzol anzudeuten, schlage ich vor, in diesem Fall dem Sexten den Namen *Benzolen* zu geben und also statt Sextin und Sexton *Benzolin* und *Benzolon* zu sagen. Der Name Benzolan für Sextan fällt fort, da es ja keinen Kohlenwasserstoff C_6H_{14} geben kann, in dem der geschlossene Ring vorhanden ist, und nur für die Verbindungen, in der dieser vorkommt, sind obige Benennungen gewählt. Ferner wird selbstverständlich das Wort Benzolun nicht einzuführen sein, da wir für C_6H_6 ja den Namen Benzol haben. Folgende aufgelösten Formeln kommen nach dem oben Entwickelten diesen Kohlenwasserstoffen zu :

```
   H2   H2            H    H            H    H
   C  — C             C == C            C == C
  /      \           /      \          /      \
H2C      CH2       H2C      CH2       HC      CH2
  \      /           \      /         ||      /
   C  — C             C  — C           C  — C
   H2   H2            H2   H2          H    H2
  Benzolen.          Benzolin.        Benzolon.
```

Von denselben ist wahrscheinlich nur einer bekannt. Carius hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs der aus Benzol und unterchloriger Säure erhaltene Körper

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1865, 413.

$C_6H_6Cl_3(OH)_3$ durch Jodwasserstoff in Hexylen übergeht. Der Entstehung nach wird dasselbe vermuthlich die Constitution des Benzolens haben; leider liegen keine Thatsachen vor, um diefs zu entscheiden. Meiner Ansicht nach wird sich zum Benzolen, wie oben entwickelt, kein Brom oder Jodwasserstoff addiren, da keine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome vorhanden ist, und es wird sich hierin vom Aethylen und seinen Homologen unterscheiden, mit denen es der empirischen Zusammensetzung nach in eine Reihe gehört.

Ich vermuthe deshalb auch, dafs der von Carius neben dem Hexylen erhaltene jodhaltige Körper nicht Hexyljodür, sondern Monojodbenzolen ist, was sich natürlich durch eine Jodbestimmung nicht entscheiden läfst, und eine andere Analyse liegt nicht vor.

Derivate des

$C_6H_6Cl_6$	Hexachlorbenzolen, Benzolchlorid von Mitscherlich.
$C_6H_6Br_6$	Hexabrombenzolen, Benzolbromid " "
$C_6H_2Cl_8(CH_3)$	Octochlormethylbenzolen (Deville).
$C_6H_6Cl_3(OH)_3$	Trichlortrioxybenzolen, Trichlorhydrin der Phenose (Carius, diese Annalen CXXXVI, 323).
$C_6H_6(OH)_6$	Hexoxybenzolen, Phenose (Carius).
$C_6H_7(OH)_4(CO_2H)$ *)	Tetraoxybenzolencarbonsäure, Chinasäure.
$C_6H_6(CO_2H)_6$	Benzolenhexacarbonsäure, Hydromellithsäure (Baeyer, diese Annalen CXLI, 271).

Derivate des

$C_6H_6Cl_4$	Tetrachlorbenzolin, Benzoltetrachlorid (Hugo Müller).
$C_6H_9(CO_2H)$	Benzolincarbonsäure, Benzoleïnsäure von Herrmann (diese Annalen CXXXII, 81).
$C_6H_2Cl_7(CH)_3$	Chlormethylbenzolen (Deville).

---

*) Dafs die Chinasäure den Additionsproducten anzureihen ist, habe ich in einer Untersuchung, die dieselbe zum Gegenstand hatte (diese Annalen CXXXVIII, 197) nachgewiesen.

Derivate des

$C_6H_8Cl_2$	Bichlorbenzolon, Benzolbichlorid (Hugo Müller).
$C_6H_8(CO_2H)_2$	Benzolonbicarbonsäure, Hydrophtalsäure (Graebe und Born).
$C_6H_2Cl_4(CH)_2$	Tetrachlormethylbenzolon (Deville).

Für die Additionsproducte des Naphtalins gilt jedenfalls dasselbe, wie für die des Benzols, da das Naphtalin, wie es Erlenmeyer *) zuerst ausgesprochen hat, höchst wahrscheinlich aus zwei Gruppen Benzol besteht, in denen zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich sind. Als Beispiel führe ich die Formel des Naphtalintetrachlorürs an :

```
  H     H              H     H
  C  —  C              C  —  C
 //      \\           //      \\
HC        CH         HC        CH
  \      /             \      /
   C  =  C              C  =  C
  /      \             /      \
HC        CH       HClC        CHCl
 \\      //            \      /
  C  —  C               C  —  C
  H     H              HCl   HCl
  Naphtalin         Naphtalintetrachlorür.
```

Ueber das Verhalten von Terpentinöl und Campher zu Unterchlorigsäurehydrat;

von *C. Gilbert Wheeler.*

Das Terpentinöl steht in naher Beziehung zu Campher; beide unterscheiden sich von einander nur durch ein Atom Sauerstoff :

$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{16}O$ **)
Terpentinöl	Campher.

*) Diese Annalen CXXXVII, 346.

**) $C = 12$; $O = 16$.

Berthelot hat den Zusammenhang, den der Vergleich der Formeln vermuthen läfst, durch den Versuch bewiesen, und zwar, indem er das Terpentinöl durch Binden an Salzsäure und Wiederabscheiden in das isomere Camphen umwandelte, welches bei Oxydation mit Hülfe von Platinmohr direct Campher lieferte *). Campher läfst sich somit als Oxycamphen auffassen. Dusart will es neuerdings geglückt sein, direct aus Terpentinöl Campher darzustellen **).

Was die weiteren Beziehungen der genannten Körper zu den homologen Reihen der fetten und aromatischen Säuren und deren Alkohole anlangt, so bemerkt man, dafs bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen die Glieder der Fettsäurereihe *mehr*, die der aromatischen Säurereihe *weniger* Wasserstoff enthalten.

Das Terpentinöl mit seinen zahlreichen Isomeren (Terpene) steht somit zwischen den Kohlenwasserstoffen beider Reihen, wie folgende Zusammenstellung darthut :

$C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{14}$
Diamylen	Terpentinöl	Cymol.

Was die Beziehung des Terpentinöls zu der aromatischen Säurereihe betrifft, so kennt man deren mehrere; ich erinnere an die Bildung von Terephtalsäure und Nitrobenzol aus Terpentinöl, sowie an die Bildung von Cymol aus Campher. Was aber den Zusammenhang mit der entsprechenden Fettsäure anlangt, so dürften darüber noch keine Beziehungen bekannt sein. Nun steht aber Terpentinöl zur Caprinsäure in einem ähnlichen Verhältnifs wie Acetylen zur Essigsäure :

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1858, 441.

**) Zeitschr. f. Chemie 1867, 351.

$C_{10}H_{16}$ Terpentinöl	$C_{10}H_{20}O_2$ Caprinsäure
C_2H_2 Acetylen	$C_2H_4O_2$ Essigsäure.

Da es mir interessant erschien, diese Beziehung zu bewahrheiten, so habe ich Versuche in dieser Richtung angestellt und einen Körper erhalten, der als Substitutionsproduct eines Gliedes der Fettsäurereihe aufzufassen ist. Ich bediente mich des Unterchlorigsäurehydrats.

Wird zu einer verdünnten Lösung dieser Säure Terpentinöl (159° C. Siedepunkt) gesetzt und geschüttelt, so färbt sich das oben schwimmende Oel gelb, wird schwer und lagert sich als dickes Oel am Boden des Gefäſses ab. — Bringt man in eine concentrirtere Säure gröſsere Quantitäten von Terpentinöl, so tritt starke Erwärmung ein, welche die Bildung des gesuchten Chlorhydrins zu hemmen, dagegen die Bildung von Substitutionsproducten zu befördern scheint. — Man trägt in die verdünnte kaltgehaltene Säure Terpentinöl langsam ein und schüttelt, bis neu eingetragenes Oel sich nicht mehr verändert und der Geruch der Säure nur noch schwach hervortritt.

Das schwere zu Boden liegende Oel wird durch Abfiltriren von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Letztere enthält Quecksilberchlorid, von der Bereitung der Unterchlorigsäurigsäure her, und noch einen organischen Körper gelöst, der sich beim Eindampfen dieser Lösung unter Zersetzung als Oel abscheidet. Um diesen organischen Körper zu erhalten wird die erwähnte wässerige Flüssigkeit unter Vermeidung von Erwärmung mit Kochsalz gesättigt und mit Aether anhaltend und wiederholt geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit concentrirter Salmiaklösung geschüttelt, welche alles Quecksilberchlorid aufnimmt, abgehoben und mit Chlorcalcium zum Entwässern zusammengestellt.

Die abfiltrirte ätherische Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen und über den Retortenrückstand, zum Entfernen der letzten Spuren Aether, längere Zeit bei gelinder Wärme ein trockener Luftstrom geleitet. Der so erhaltene Körper ist durch directe Addition von Unterchlorigsäurehydrat zu Terpentinöl entstanden; er gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,3450 Grm. gaben 0,6190 Kohlensäure und 0,2340 Wasser.

0,2985 Grm. gaben beim Glühen mit Kalk 0,3270 AgCl.

Diese Daten entsprechen der Formel $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$:

	Theorie		Gefunden
C_{10}	120	49,79	48,93
H_{18}	18	7,46	7,53
Cl_2	71	29,46	29,00
O_2	32	13,29	—

Dieser neue Körper ist somit nach folgender Gleichung entstanden :

$$C_{10}H_{16} + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O\right) = C_{10}\left.\begin{matrix}H_{16}\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl_2\\O_2\end{matrix}.$$

Der empirischen Formel nach könnte diese Verbindung als Dichlorcaprinsäure aufgefafst werden, jedoch entbehrt sie alle Eigenschaften, die ein derartiges Product haben müfste. Vielmehr haben wir ein Dichlorhydrin eines vieratomigen Alkohols vor uns, welcher unbedingt als Glied der Derivate der Fettsäurereihe aufgefafst werden mufs, und wir haben hier eine völlige Analogie mit den von Neuhoff *) aus Naphtalin gewonnenen Körpern, wie folgende Zusammenstellung ergiebt :

$C_{10}H_{16}$ Terebenten (Terpentinöl)	$C_{10}H_{18}Cl_2O_2$ Dichlorhydrin des Terpenalkohols	$C_{10}H_{20}O_4$ Neuer vieratomiger Alkohol (Terpenalkohol)
$C_{10}H_8$ Naphtalin	$C_{10}H_{10}Cl_2O_2$ Dichlorhydrin des Naphtenalkohols	$C_{10}H_{12}O_4$ Naphtenalkohol (vieratomig).

*) Diese Annalen CXXXVI, 342.

Das Dichlorhydrin des Terpenalkohols ist eine durchsichtige Masse von Terpentinconsistenz, völlig neutral, schwer in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich. Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Silbernitrat wird Chlorsilber gebildet. Es kann nicht unverändert destillirt werden, da es sich in höherer Temperatur unter Ausgabe von Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Salpetersäure oxydirt es zu einem Harze. Den oben erwähnten, bis jetzt noch nicht bekannten Terpenalkohol suchte ich durch Behandlung des Dichlorhydrins mit Baryt zu erhalten, jedoch schien hier immer eine weitergehende Spaltung einzutreten. Durch Zink und Schwefelsäure wollte ich ferner das Chlor durch Wasserstoff ersetzen, aber auch hier fand eine einfache Substitution nicht statt. Doch gelang es mir mittelst Natrium ein Derivat dieses Chlorhydrins darzustellen. Wird nämlich Natrium in die ätherische Lösung eingetragen, so bildet sich nach einigen Stunden viel Chlornatrium und eine gelbliche Masse lagert sich ab. Wird das Ganze mit Aether wiederholt extrahirt, so hinterläfst derselbe beim Verdunsten eine zähe Masse, die indefs noch etwas Chlor enthält. Wird nun das von Aether nicht Gelöste mit Alkohol extrahirt, vom ungelösten Chlornatrium abfiltrirt, das etwas concentrirte Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt, so nimmt letzterer eine Verbindung vom Character einer schwachen Säure auf. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, scheint keine krystallisirbaren Salze zu bilden und das Ammoniaksalz verliert beim Eindampfen schon fast alles Ammoniak. Die Blei-, Silber- und Kupfersalze sind unlösliche Pulver. Die Säure für sich bildet eine amorphe schwach bräunliche Masse.

0,1360 Grm. gaben 0,328 Kohlensäure und 0,1070 Wasser, woraus sich die Formel $C_{10}H_{16}O_{8}$ berechnet :

	Theorie		Gefunden
C_{10}	120	65,21	65,75
H_{16}	16	8,69	8,75.

Die Bildung der Säure mufs durch Entziehung von Chlor und dann durch weitere Spaltung erklärt werden. Da die Ausbeute eine nur geringe war, so konnte das chemische Verhalten der Säure nicht näher studirt werden. Indessen möchte ich mit Bezug auf weiter unten für die Säure den Namen „Hydrophoronylsäure“ oder „Oxycamphinsäure“ vorschlagen.

Das Dichlorhydrin des Terpenalkohols wird indessen immer nur in geringen Mengen beim Zusammenbringen von Terpentinöl mit Unterchlorigsäure gebildet. Das Hauptproduct ist das oben erwähnte schwere Oel. Dieses wurde durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser, Lösen in Aether, Entwässern und Abdestilliren desselben rein gewonnen und der Analyse unterworfen.

0,2700 Grm. gaben 0,532 CO_2 und 0,177 H_2O = 53,74 pC. C und 7,28 pC. H.

0,407 Grm. gaben 0,800 CO_2 und 0,255 H_2O = 53,61 pC. C und 6,92 pC. H.

0,340 Grm. gaben 0,5295 AgCl = 38,36 pC. Cl.

Diese Zahlen stimmen auf keine einfache Formel, der Körper war wahrscheinlich ein Gemenge von zweifach- und dreifach-gechlortem Terpentinöl. Ein Gemenge zu gleichen Aequivalenten würde verlangen 53,99 pC. Kohlenstoff, 6,08 pC. Wasserstoff und 39,93 pC. Chlor. Das Oel zersetzt sich beim Erhitzen unter Chlorwasserstoffentwickelung. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird unter Zersetzung des Oeles Chlorkalium gebildet. Wird das Oel längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so entweicht ein die Augen angreifender Körper und eine Harzmasse wird gebildet. Diese giebt, nach Entfernung der Salpetersäure durch Eindampfen, beim Auskochen mit Wasser an letzteres mehrere Säuren

ab, worunter viel Oxalsäure. Wenn man diese wässerige Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt, so bleibt eine dicke gelbliche Flüssigkeit, in der sich allmälig Krystalle bilden. Die Krystalle sind äufserst leicht löslich in Aether und Alkohol, zersetzen sich beim Erhitzen unter schwacher Verkohlung und Ausgabe eines Geruchs nach Essigsäure. In Wasser gelöst, mit Bleiacetat gefällt, erhielt ich ein Salz, welches 66,34 pC. Blei enthielt; 0,2805 Grm. gaben 0,2725 Bleisulfat (malonsaures Blei verlangt 66,99 Blei). Oben erwähnte zähe Flüssigkeit war ein Gemenge; auch die Analyse bestätigte es.

Da sich nun, wie wir gesehen haben, zwei Molecule Unterchlorigsäurehydrat zu Terpentinöl addiren, so schien es mir von Interesse, zu versuchen, ob sich vielleicht zwei Molecule chloriger Säure direct damit verbänden, ähnlich dem Carius'schen Versuch mit Benzol, wobei eine neue interessante Säure entsteht, von ihrem Entdecker Trichlorphenomalsäure genannt *). Carius wandte ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure an und wies nach, dafs bei Anwesenheit von Benzol die Chlorsäure zu chloriger Säure wird und diese sich direct mit Benzol verbindet. Eine analoge Reaction scheint beim Terpentinöl einzutreten; ich erhielt eine Säure, deren Ammoniaksalz schön krystallisirt, vielleicht die gesuchte von der Formel $C_{10}H_{18}Cl_2O_4$; ich werde diese Reaction später einem genaueren Studium unterwerfen.

Oben hatte ich auf die nahe Verwandtschaft zwischen Campher und Terpentinöl hingewiesen. Es schien mir von Interesse, bei Campher dieselbe Reaction wie bei Terpentinöl zu versuchen. Was zunächst die chemische Natur des Camphers betrifft, so spricht sein chemisches Verhalten einerseits für seine Aldehyd- und andererseits für seine Alkohol-

*) Diese Annalen CXLII, 129.

natur. Er verhält sich zu alkoholischer Kalilösung wie ein Aldehyd, indem er sich in einen zugehörigen Alkohol (Borneol) und eine Säure (Camphinsäure) spaltet *). Er verbindet sich aber nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Ferner ist ein Wasserstoffatom durch Kalium und Natrium ersetzbar, wie bei Alkoholen **). Die wahre chemische Structur des Camphers wird erst durch Studien seiner Derivate aufgehellt werden.

Während verdünnte unterchlorige Säure sehr rasch auf Terpentinöl wirkt, so wirkt sie nur sehr langsam auf Campher. Beim ersten Versuch liefs ich Campher mit verdünnter unterchloriger Säure acht Tag lang stehen und dann einen Tag lang mit concentrirter. Das Product wurde mit Wasser behandelt, bis sich keine saure Reaction mehr zeigte, in Alkohol gelöst und verdunstet. Es hinterblieb eine Masse von krystallinischer Structur, welche eine ölförmige Substanz eingeschlossen enthielt, die durch Pressen zwischen Fliefspapier entfernt wurde. Die nochmals umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 65° C., zersetzt sich unter Chlorwasserstoffentwickelung beim Erhitzen, hat einen campherähnlichen Geruch, ist leicht in Aether und Alkohol, nicht in Wasser löslich.

0,4095 Grm. gaben 0,6110 AgCl.

0,2600 „ „ 0,3820 „

0,3255 „ „ 0,6035 CO_2 und 0,1780 H_2O.

Diese Resultate deuten auf die Formel $C_{20}H_{27}Cl_5O_2$ hin :

	Theorie		Gefunden	
C_{20}	240	50,37	50,57	
H_{27}	27	5,66	6,07	
Cl_5	177,5	37,27	37,63	37,11.

*) Berthelot, diese Annalen CI, 94.

**) Baubigny, Zeitschrift für Chemie 1866, S. 408.

In einem verdoppelten Atome Campher sind somit fünf Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt und wird die Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$2(C_{10}H_{16}O) + 5\,ClHO = C_{20}H_{27}Cl_5O_2 + 5\,H_2O.$$

Das Resultat ist indefs ein wesentlich anderes und einfacheres, wenn der Campher sogleich mit concentrirter Säure behandelt und nur kurze Zeit damit in Berührung gelassen wird; er verflüssigt sich dabei unter Erwärmung und erstarrt bald wieder; während der liquiden Beschaffenheit mufs stark geschüttelt werden. Dieser feste Körper ist bei Weitem das Hauptproduct, obgleich in der wässerigen Flüssigkeit sehr wenig eines anderen Körpers sich gelöst findet.

Der erwähnte feste Körper wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser präcipitirt, mit kaltem Wasser anhaltend gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die alkoholische Lösung wurde zur Krystallisation hingestellt, die erste und zweite Krystallisation, welche noch etwas unveränderten Campher enthielten, entfernt, und die dritte Krystallisation nach nochmaligem Lösen und Umkrystallisiren der Analyse unterworfen.

0,2320 Grm. gaben 0,5490 CO_2 und 0,1710 H_2O.

0,2295 „ „ 0,1615 AgCl.

Diese Zahlen entsprechen dem einfach-gechlorten Campher :

	Theorie		Gefunden
C_{10}	120	64,35	64,54
H_{15}	15	8,07	8,18
Cl	35,5	19,03	18,70.

Die Bildung läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$C_{10}H_{16}O + ClHO = \underset{\text{Monochlor-campher.}}{C_{10}H_{15}ClO} + H_2O$$

Derartige Substitutionsproducte scheinen bei dieser Klasse von Körpern immer die Hauptproducte zu sein; auch Carius erhielt Monochlorbenzol aus Benzol und unterchloriger Säure *). Die Additionsproducte treten immer in geringen Mengen auf.

Monochlorcampher ist bis jetzt noch nicht dargestellt, dagegen vierfach- und sechsfach-gechlorter Campher von Claus durch Einwirkung von Chlor auf Campher, gelöst in PCl_3, erhalten **) worden. Monochlorcampher bildet ein krystallinisches weifses Pulver, in Aether und Alkohol leicht, nicht in Wasser löslich. Seine Lösung in Alkohol bleibt beim Verdunsten lange syrupös; aus mit etwas Wasser versetztem Alkohol krystallisirt er leichter in verworrenen kleinen Nadeln. Er schmilzt bei 95° C. und zerlegt sich bei circa 200° unter Chlorwasserstoffentwickelung, wobei ein anderer Körper sublimirt, der einen angenehmen Geruch hat. Geruch und Geschmack des Monochlorcamphers sind dem des Camphers sehr ähnlich. Salpetersäure greift ihn auch beim Kochen nur sehr langsam an; Schwefelsäure löst ihn bei gewöhnlicher Temperatur und Wasser präcipitirt ihn wieder. Die alkoholische Lösung mit Silbernitrat gekocht scheidet AgCl ab. Wird er mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf 120° erhitzt, so bildet sich neben Salmiak ein in Wasser lösliches Derivat. Bei Destillation mit Phosphorsuperchlorid bleibt nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids ein Rückstand in der Retorte, der sich schon beim Versuche, ihn zu destilliren, schwärzt; er wird deshalb nicht überdestillirt, sondern mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, mit Wasser präcipitirt und nachdem der gröfste Theil des gefällten braunen Oels erstarrt ist, zwischen Fliefspapier geprefst und krystallisirt.

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 323.

**) Daselbst XLIV, 301.

Die so erhaltenen weifsen Krystallnadeln sind wahrscheinlich das Chlorid $C_{10}H_{15}Cl_3$, oder das durch Entziehung von HCl aus diesem entstehende Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$.

Eine gröfsere Quantität Monochlorcampher wurde mit alkoholischer Kalilösung 6 bis 8 Stunden bei circa 80° C. behandelt. Es bildet sich hierbei viel Chlorkalium und Alles wird bräunlichroth. Wird das braunrothe Liquidum mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab. Dieser wurde nach dem Waschen mit Wasser in Weingeist gelöst und spontan verdunsten lassen; dabei schieden sich schöne Krystallnadeln ab. Das Filtrat von diesen enthielt noch mehr davon. Der nochmals umkrystallisirte Körper wurde der Verbrennung unterworfen.

0,1970 Grm. gaben 0,5130 Kohlensäure und 0,1659 Wasser, was der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ entspricht.

	Theorie		Gefunden
C_{10}	120	71,43	71,02
H_{16}	16	9,52	9,36.

Der Körper ist somit Oxycampher, und seine Bildung erfolgte nach folgender Gleichung :

$$C_{10}H_{15}ClO + KOH = C_{10}H_{16}O_2 + KCl.$$

Der Oxycampher bildet kleine weifse Nadeln, leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich; er ist unverändert sublimirbar, schmilzt bei 137°, verflüchtigt sich schon beim Kochen mit Wasser und besitzt einen campherähnlichen Geruch und Geschmack. Oxycampher ist isomer mit der von Berthelot entdeckten Camphinsäure. Nach Berthelot spaltet sich nämlich Campher mit alkoholischer Kalilösung in Borneol und eine Säure, von der er vermuthet, dafs sie nach der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ zusammengesetzt sei. Er hat sie nicht analysirt und glaubt folgende Gleichung für den Procefs aufstellen zu können :

$$2(C_{10}H_{16}O) + KOH = C_{10}H_{18}O + C_{10}H_{15}KO_2$$
Borneol.

Es schien mir interessant, die Analyse dieser Säure zu machen und so wirklich die Isomerie darzuthun. Campher wurde mit alkoholischer Kalilösung 6 bis 8 Stunden auf 18⁰ erhitzt; beim Oeffnen der Röhren entwich ein brennbares Gas, wahrscheinlich H und CH_4, von zersetztem Alkohol herrührend. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Borneol und Campher abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure fast neutralisirt, concentrirt, die Mutterlauge vom auskrystallisirten Kaliumsulfat abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen und durch Lösen in Aether, Filtriren und Verdunsten rein erhalten. Die so erhaltene Camphinsäure entsprach völlig den Angaben Berthelot's. Sie bildet ein fast feste, äufserst zähe durchsichtige Masse, welche wegen ihrer Beschaffenheit bei 100^0 nicht alles Wasser verliert, weswegen auch die Analyse (etwas) zu wenig Kohlenstoff ergab; dessen ungeachtet besteht kein Zweifel, dafs der Säure die Formel zukommt, die Berthelot vermuthungsweise aufstellte :

0,2360 Grm. gaben 0,6100 CO_2 und 0,2100 H_2O = 70,50 pC. C und 9,91 pC. H.

Die Camphinsäure verlangt 71,43 pC. C und 9,52 pC. H.

Das Bleisalz wurde als ein weifses unlösliches Pulver erhalten, wovon 0,1390 Grm. gaben 0,0787 Blei = 38,77 pC. Pb. Camphinsaures Blei verlangt 38,27 pC. Pb.

Camphinsäure ist vielleicht mit nascirendem Wasserstoff in Caprinsäure überführbar, oder in ein Isomeres derselben.

Stellen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen, so lassen sich die einzelnen Beziehungen sofort aus dem Vergleich der Formeln erkennen :

Terebenten, Camphen	$C_{10}H_{16}$
Campher = Oxycamphen	$C_{10}H_{16}O$
Oxycampher = Dioxycamphen	$C_{10}H_{16}O_2 = C_{10}{H_{15} \atop (OH)}O$
Camphinsäure	$C_{10}H_{16}O_2 = (C_9H_{15})CO.OH$
Oxycamphinsäure (Hydrophoronylsäure)	$C_{10}H_{16}O_3 = (C_9H_{15}O)CO.OH$
Monochlorcampher	$C_{10}H_{15}ClO$
Terpendichlorhydrin	$C_{10}H_{18}Cl_2O_2$.

Nürnberg, Juni 1867.

Ueber die Sulfosäuren der isomeren Kohlenwasserstoffe C_9H_{12};

von *Oscar Jacobsen*,
Assistent an dem chemischen Laboratorium zu Kiel.

Zu den Isomeren des zuerst genauer untersuchten Cumols aus Cuminsäure gehören aufser dem von Warren als „Isocumol“ bezeichneten Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheeröls : das Mesitylen, das bisher nur synthetisch dargestellte Aethyl-Toluol, das Cumol aus Phoron, und, nach einer Angabe von Church, ein bei der Destillation der Nelkensäure mit Baryt entstehender Kohlenwasserstoff.

Von den ersteren dreien dieser Kohlenwasserstoffe sind die Sulfosäuren oder Salze derselben bereits dargestellt. — Schon Gerhardt und Cahours (diese Annalen XXXVIII, 96) benutzten die Baryumsalze der entsprechenden Sulfosäuren, um die durch die Differenz der Siedepunkte angedeutete Verschiedenheit ihres Cumols von dem xylolhaltigen Isocumol festzustellen, welches Pelletier und Walter aus

den Destillationsproducten von Harzen abgeschieden und als „Retinyl" bezeichnet hatten.

In der That unterscheiden sich die Baryumsalze der Cumol- und der Isocumolschwefelsäure durch so characteristische Eigenschaften, dafs auch für die weniger bekannten isomeren Kohlenwasserstoffe aus der Untersuchung ihrer Sulfosäuren Aufschlufs über ihre Verschiedenheit oder Identität erwartet werden konnte.

Es treten hier namentlich die Fragen auf, ob das Camphersäure- und das Aceton-Phoron einen und denselben Kohlenwasserstoff G_9H_{12} liefern, ob dieser Kohlenwassersoff, wie es Fittig's Untersuchung (diese Annalen CXII, 314) wahrscheinlich macht, mit dem Propyl-Benzol, oder ob er mit einem seiner bekannten Isomeren identisch ist, und endlich, mit welchem dieser Körper der von Church aus Nelkensäure erhaltene Kohlenwasserstoff übereinstimmt.

Ich habe deshalb eine Untersuchung der Cumolschwefelsäure, welche ursprünglich nur zur Vergleichung einer aus Styron durch Schwefelsäure erhaltenen Verbindung unternommen wurde, auch auf die isomeren Säuren ausgedehnt und stelle ihre Resultate hier zusammen :

Propylbenzolschwefelsäure (Cumolschwefelsäure)
$G_6H_5(G_3H_7)SO_3$.

Das durch trockene Destillation von einem Theil krystallisirter Cuminsäure mit 5 Thl. Aetzkalk gewonnene Cumol (siedend bei 149 bis 151°) wurde in einem Gemenge aus gleichen Theilen englischer und rauchender Schwefelsäure gelöst, die verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum gesättigt und aus dem Filtrat das cumolschwefelsaure Baryum gewonnen, welches, durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt, zur Darstellung der übrigen Salze und der freien Säure diente.

Die freie Säure, durch Zersetzung des Baryumsalzes mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure dargestellt, krystallisirte aus der schliefslich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsteten Lösung in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen. Unter dem Mikroscop liefsen sich kleine büschelförmig gruppirte Nadeln, aber keine bestimmte Krystallform erkennen. Die bei gewöhnlicher Temperatur auf porösen Thonplatten über Schwefelsäure getrocknete Säure ist wasserfrei. Sie ist äufserst leicht löslich in Wasser und in Alkohol und zerfliefst schnell an feuchter Luft. Beim Erhitzen giebt sie, ohne vorher zu schmelzen, Cumol und Schwefelsäure. Ihre kalt gesättigte wässerige Lösung beginnt erst zwischen 115 und 120° sich zu zersetzen.

Das *Kaliumsalz* ist äufserst leicht löslich in Wasser. Es krystallisirt nur undeutlich in kleinen Schuppen, die sich auch in Alkohol, aber nicht in Aether lösen und an feuchter Luft zerfliefsen.

Das *Ammoniumsalz* ist äufserst leicht löslich und zerfliefslich. Die fast ganz eingedampfte Lösung gesteht beim Erkalten an trockener Luft zu einer halbflüssigen fadenziehenden Masse, die an feuchter Luft rasch wieder zerfliefst und erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure fest und krystallisirt erhalten wird.

Das *Calciumsalz*, $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 + 2\,H_2O$, löst sich äufserst leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und in Aether. Selbst bei sehr langsamem Verdunsten der Lösung krystallisirt es nur undeutlich in mikroscopisch kleinen Nadeln.

Von dem bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten Salz verloren 0,4192 Grm. beim Erhitzen auf 120° 0,0323 H_2O = 7,7 pC. Die Formel verlangt 7,59 pC.

Strontiumsalz, $Sr(C_9H_{11}SO_3)_2 + 2\,H_2O$. — Seine Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einer aus kleinen,

sternförmig gruppirten Nadeln bestehenden Krystallmasse ein. Das Salz löst sich in der Kälte schon in gleichen Theilen Wasser. In Alkohol und Aether ist es etwas weniger löslich. Die kalt gesättigte wässerige Lösung erstarrt krystallinisch durch Ausscheidung von wasserfreiem Salz, wenn man sie auf etwa 100° erhitzt, und wird beim Erkalten wieder flüssig.

Von dem bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten Salz verloren 0,2045 Grm. beim Erhitzen auf 120° 0,0135 H_2O = 6,6 pC.

Ebenso verloren 0,3180 Grm. 0,0225 H_2O = 7,1 pC. Zwei Molecule Wasser entsprechen 6,89 pC.

Baryumsalz, $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2$. — Es krystallisirt, wie schon Gerhardt und Cahours (diese Annalen XXXVIII, 90) angegeben haben, beim Erkalten seiner eingedampften Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättern. Das Salz ist wasserfrei. Es löst sich bei 16° in 30 Theilen Wasser, bei 60° in 18 Theilen, bei der Siedehitze der gesättigten Lösung schon in weniger als zwei Theilen, so dafs die concentrirtere heifse Lösung beim Erkalten fast vollständig erstarrt. Auch Alkohol löst das Salz. Durch Aether wird die gesättigte alkoholische Lösung krystallinisch gefällt.

Das *Magnesiumsalz*, $Mg(C_9H_{11}SO_3)_2 + 7\,H_2O$, krystallisirt leicht und deutlich in Formen des rhombischen Systems, von denen die einfachste die Combination $\infty \breve{P} 2 \,.\, \bar{P} \infty$ zu sein scheint. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 3 bis 4 Theilen Wasser; in der Hitze nimmt die Löslichkeit rasch zu.

Von dem bei 80° getrockneten Salz verloren 0,3030 Grm. beim Erhitzen auf 120° 0,0695 H_2O = 22,9 pC.

Ebenso verloren 0,2715 Grm. 0,058 H_2O = 21,4 pC. Die Formel mit 7 H_2O verlangt 22,99 pC.

Das *Zinksalz* erhält man durch sehr langsames Verdunsten seiner wässerigen Lösung in kleinen sechsseitigen

Tafeln. Es enthält Krystallwasser und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als gleichen Theilen Wasser löslich.

Kupfersalz. — Durch langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man zunächst ein blaugrünes, aus mikroscopischen, fein verfilzten Nadeln bestehendes Salz, welches bei längerem Stehen im Exsiccator unter theilweisem Verlust seines Krystallwassers gelbgrün wird. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Das *Bleisalz*, $Pb(C_9H_{11}SO_3)_2 + H_2O$, krystallisirt leicht in Gruppen kleiner glasglänzender Tafeln. Es löst sich schon in gleichen Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Auch in Alkohol ist es sehr leicht löslich; Aether fällt es aus dieser Lösung.

0,3150 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 110° 0,008 H_2O = 2,6 pC. und gaben 0,1530 $PbSO_4$ = 33,0 pC. Blei.
Ein Mol. H_2O entspricht 2,88 pC. Wasser und 33,33 pC. Blei.

Silbersalz, $AgC_9H_{11}SO_3$. — Man erhält es aus der im Dunkeln langsam verdunsteten Lösung in kleinen baumförmig gruppirten Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Die verdünnte Lösung verträgt Siedehitze. Das trockene Salz zersetzt sich erst bei etwa 140°, bräunt sich aber schnell am Licht. Es enthält kein Krystallwasser.

0,2733 Grm. gaben 0,1295 AgCl = 35,7 pC. Silber. Die Formel verlangt 35,18 pC. Silber.

Von allen diesen Salzen der Cumolschwefelsäure ist das Baryumsalz das bei gewöhnlicher Temperatur am Wenigsten leicht lösliche und deshalb am Leichtesten durch Krystallisation ganz rein zu gewinnen. Unlöslich ist nur ein basisches Bleisalz, welches man durch Fällen anderer Salze mit Bleiessig erhält.

Aus der bei Behandlung von Styron mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden harzartigen Masse kann man durch Wasser eine Säure ausziehen, welche ein lösliches Baryumsalz bildet, und welche ich Anfangs für identisch mit der Cumolschwefelsäure hielt. Ich erhielt sie in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden, immer aber verhältnifsmäfsig geringen Mengen. Am Reichlichsten trat sie auf, wenn englische Schwefelsäure, der nur etwa $^1/_4$ rauchender Schwefelsäure zugesetzt war, langsam in abgekühltes flüssiges Styron getröpfelt wurde. Das angewandte Styron siedete bei 245 bis 252°.

Das *Baryumsalz* jener Säure krystallisirt beim Erkalten der eingedampften Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättern. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether in mikroscopischen garbenförmig vereinigten Nadeln gefällt. Das Salz ist wasserfrei. Es wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

1. 0,7130 Grm. gaben 0,3135 $BaSO_4$.
2. 0,3093 „ „ 0,1350 „
3. 0,3505 „ , nach der Carius'schen Methode zur Bestimmung des Schwefels mit concentrirter Salpetersäure behandelt, gaben 0,7550 $BaSO_4$.
4. 0,5485 Grm., mit chromsaurem Blei bei eingeschaltetem Bleisuperoxydrohr verbrannt, gaben 0,8090 CO_2 und 0,2080 H_2O.
5. 0,4307 Grm. gaben ebenso 0,6316 CO_2 und 0,1685 H_2O.

Diese Daten führen zu der Formel des cumolschwefelsauren Baryums : $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2$.

	Berechnet	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
Ba	25,61	25,85	25,66	—	—	—
S	11,96	—	—	12,19	—	—
C	40,37	—	—	—	40,28	39,99
H	4,11	—	—	—	4,21	4,22.

In seinen äufseren Eigenschaften ist diefs Salz dem cumolschwefelsauren Baryum sehr ähnlich. Auch die meisten anderen Salze dieser Säure unterscheiden sich wenig von denen der Cumolschwefelsäure, so dafs ich mich erst durch ihre genauere Vergleichung von der Verschiedenheit der beiden Säuren überzeugen konnte.

Das *Baryumsalz* der aus Styron erhaltenen Säure hat bei etwa 100° dieselbe Löslichkeit, wie das cumolschwefelsaure Baryum, in der Kälte aber ist es leichter löslich; es löst sich bei 10° in 17 Theilen Wasser.

Die daraus gewonnene *freie Säure* krystallisirt leichter, als die Cumolschwefelsäure; aus der alkoholischen Lösung erhielt ich sie in kleinen prismatischen Krystallen.

Das *Ammoniumsalz* ist weniger zerfliefslich und leichter krystallisirbar, als das entsprechende Salz der Cumolschwefelsäure.

Das *Bleisalz* dagegen ist leichter löslich, als das cumolschwefelsaure Blei. Ich konnte es nur aus Alkohol in kleinen, sehr hygroscopischen Nadeln krystallisirt erhalten. Bleiessig fällt aus den Salzlösungen ein unlösliches basisches Bleisalz.

Das *Kupfersalz* ist dem der Cumolschwefelsäure sehr ähnlich und, wie alle anderen Salze dieser Säure, leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

II. *Trimethylbenzolschwefelsäure (Isocumolschwefelsäure)*, $C_6H_3(CH_3)_3SO_3$.

Das durch fortgesetzte fractionirte Destillation über Natrium aus dem gereinigten schwerer flüchtigen Antheil des Steinkohlentheeröls abgeschiedene, fast ganz constant bei 166° siedende Isocumol wurde in einem Gemenge gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und mit kohlensaurem

Baryum in der Wärme gesättigt. Das ziemlich schwer lösliche isocumolschwefelsaure Baryum kann durch Umkrystallisiren sehr leicht gereinigt und also zweckmäfsig zur Darstellung der übrigen, sämmtlich leichter löslichen Salze benutzt werden.

Die *freie Säure* krystallisirt aus der über Schwefelsäure verdunsteten syrupdicken Lösung in kleinen regulären Würfeln. An feuchter Luft zerfliefst sie. Aus der gesättigten alkoholischen Lösung wird sie durch Aether krystallinisch gefällt. Sie schmilzt erst bei der Temperatur, bei der sie sich in Isocumol und Schwefelsäure zerlegt. Die Säure ist wasserfrei.

0,4775 Grm. der krystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Säure verloren beim Eintrocknen mit Bleioxyd (schliefslich bei 150°) nur 0,0013 anhängende Feuchtigkeit.

Das *Kaliumsalz*, $KG_9H_{11}S\Theta_3 + H_2\Theta$, krystallisirt beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung leicht und deutlich in sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems (anscheinend die Combination : $\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty$). Das durch vollständige Verdunstung seiner wässerigen Lösung eingetrocknete Salz zeigt auf der Oberfläche sehr lebhaften Perlmutterglanz. Es löst sich bei 20° in $1^1/_2$ Theilen Wasser, bei 100° in weniger als $^3/_4$ Theilen.

0,4490 Grm. des bei 30° getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0295 Wasser = 6,57 pC. und gaben dann 0,1613 $K_2S\Theta_4$ = 16,1 pC. K.

Die Formel mit 1 Mol. $H_2\Theta$ verlangt 7,03 pC. Wasser und 15,23 pC. Kalium.

Das *Natriumsalz* ist noch leichter löslich, als die Kaliumverbindung, und krystallisirt nur schwierig in undeutlichen Blättchen.

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in ganz ähnlichen Formen wie das Kaliumsalz.

Calciumsalz, $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 + H_2O$. — Diefs Salz mit 1 H_2O setzt sich während des Verdampfens seiner Lösung im Wasserbade in Krusten ab, welche aus mikroscopisch kleinen spiefsigen Nadeln bestehen. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 4 Theilen Wasser; seine Löslichkeit nimmt in der Hitze nicht zu. Bei sehr langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur erhält man ein deutliches krystallinisches Salz mit 2 Moleculen Krystallwasser.

1,150 Grm. des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 100° 0,045, beim Erhitzen auf 170° im Ganzen 0,081 H_2O = 7,04 pC. und gaben 0,342 $CaSO_4$ = 8,76 pC. Ca.

Die Formel mit 2 H_2O verlangt 7,59 pC. H_2O und 8,44 pC. Ca.

Das *Strontiumsalz* bildet ähnliche, nur etwas deutlicher krystallinische Krusten, wie das Baryumsalz. Es löst sich bei 16° in 5,3 Theilen Wasser, in der Hitze nur wenig reichlicher.

Das *Baryumsalz*, $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2 + H_2O$, ist schon von Beilstein und Kögler untersucht (diese Annalen CXXXVII, 321). Sie fanden, dafs es sein Molecul Wasser erst über 170° verliert. — Das Salz scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung auf der Oberfläche in harten krystallinischen Krusten ab, welche unter dem Mikroscop eine wawellitartige Structur zeigen. Nur bei äufserst langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur erhält man es in gröfseren, dichten, kugeligen Aggregaten sehr kleiner Nadeln. (In ganz ähnlichen kugeligen Aggregaten erhielten Fittig und Glinzer das xylolschwefelsaure Baryum, diese Annalen CXXXVI, 306.)

Bei 18° löst sich das Salz in 27 Theilen, bei 100° in 16 Theilen Wasser. In absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Magnesiumsalz, $Mg(C_9H_{11}SO_3)_2 + 2\,H_2O$. — Es setzt sich beim Verdampfen seiner Lösung in undeutlich krystallinischen Krusten auf der Oberfläche ab. Bei 18° löst es sich in 8 Theilen Wasser, in der Hitze kaum reichlicher. Das Krystallwasser entweicht erst über 100°.

Es verloren 0,2885 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes bei längerem Erhitzen auf 170° 0,0250 H_2O = 8,3 pC.

Die Formel verlangt 7,86 pC.

Mangansalz, $Mn(C_9H_{11}SO_3)_2 + 4\,H_2O$. — Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur in gleichen Theilen Wasser löslich und krystallisirt beim langsamen Erkalten der warm gesättigten Lösung in undeutlichen rhombischen Blättchen. Aus Alkohol krystallisirt es etwas deutlicher.

Von dem bei 50° getrockneten Salz, verloren 0,3180 Grm. beim Erhitzen auf 150° 0,0433 H_2O = 13,6 pC. Ebenso verloren 0,2742 Grm. (bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet) 0,0385 = 14,0 pC.

Die Formel mit 4 H_2O verlangt 13,36 pC. H_2O.

Das *Zinksalz*, $Zn(C_9H_{11}SO_3)_2 + 6\,H_2O$, krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in kleinen rhombischen Tafeln.

0,5010 Grm. des bei 80° getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0955 H_2O = 19,0 pC.

Die Formel verlangt 18,91 pC. (Auch das benzolschwefelsaure Zink krystallisirt nach Vogt mit 6 Moleculen Wasser.)

Das *Kobaltsalz*, $Co(C_9H_{11}SO_3)_2 + 5\,H_2O$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten in kleinen fleischrothen, zu rundlichen Gruppen vereinigten rhombischen Blättchen.

0,4880 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0640, beim Erhitzen auf 160° im Ganzen 0,0795 H_2O = 16,3 pC.; sie gaben dann 0,1405 $CoSO_4$ = 11,8 pC. Co.

Hiernach entweichen von den 5 Moleculen Wasser (welche 16,48 pC. H_2O und 10,63 pC. Co verlangen) 4 Molecule schon bei 100°. Das bei 100° getrocknete Salz ist rosenroth; bei stärkerem Erhitzen wird es vorübergehend blau.

Das *Kupfersalz*, $Cu(C_9H_{11}SO_3)_2 + 4\,H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt schlecht. Ich konnte es nur als eine aus mikroscopisch kleinen Nadeln bestehende hellblaugrüne Masse erhalten. Auch in Alkohol ist das Salz äufserst leicht löslich.

0,4703 Grm., bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0655 H_2O = 13,9 pC.

0,6210 Grm., bei 30° getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0845 H_2O = 13,6 pC. und gaben 0,0895 CuO = 11,5 pC. Cu.

Die Formel verlangt 13,48 pC. H_2O und 11,98 pC. Cu. (Das benzolschwefelsaure Kupfer krystallisirt nach Freund mit 6 Mol. Wasser.)

Das *Bleisalz* krystallisirt nur sehr undeutlich in kleinen warzenförmigen Gruppen. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und bei gewöhnlicher Temperatur schon in $1^1/_2$ Theilen Wasser. Durch Bleiessig entsteht auch in den Lösungen der isocumolschwefelsauren Salze ein unlöslicher Niederschlag.

Das *Silbersalz*, $AgC_9H_{11}SO_3$, ist einigermafsen schwerlöslich. Beim Erkalten der in der Wärme gesättigten Lösung, oder beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure scheidet es sich wasserfrei in krystallinischen Krusten auf der Oberfläche ab. Die kalt gesättigte Lösung verträgt Siedehitze. Am Licht bräunt sich das Salz schnell.

0,2382 Grm. gaben 0,1150 AgCl = 36,3 pC. Silber.
Die Formel verlangt 35,18 pC.

III. *Mesitylenschwefelsäure*, $C_6H_3(CH_3)_3SO_3$.

Die Darstellung des Mesitylens geschah in derselben Weise, wie sie Fittig angegeben hat (diese Annalen CXLI, 129).

Ich fand, dafs eine reichlichere Ausbeute erhalten wird, wenn man die Mischung des Acetons (2 Volumen) mit dem Schwefelsäurehydrat (1 Vol.) in einer Retorte mit langem, aufwärts gerichtetem Kühlrohr vornimmt, so dafs das sich

bei der freiwilligen Erhitzung verflüchtigende Aceton wieder zurückfliefst. Erst nach dem Erkalten mengt man so viel Sand hinein, dafs ein dicker Brei entsteht, und läfst dann die Destillation beginnen. — Die obere ölige Schicht des Destillats wurde mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und möglichst langsam destillirt. Das Sieden begann erst nahe bei 160°, die Hauptmenge destillirte zwischen 165 und 180°, worauf der Siedepunkt allmälig bis über 250° stieg. Der zwischen 160 und 175° siedende Theil des Destillats wurde wiederholt über Natrium destillirt, wobei der Siedepunkt etwas niedriger wurde. Der gröfste Theil des so gereinigten Products destillirte zwischen 163 und 170°. Es war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach knoblauchartigem Geruch. Aus 1 Kilogr. reinem Aceton erhielt ich 110 Grm. des innerhalb der angegebenen Grenzen siedenden, noch nicht ganz reinen Mesitylens. Ich verzichtete darauf, es durch Fractionirung noch weiter zu reinigen, und vermischte es mit einem Gemenge aus gleichen Volumen rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure. Die Lösung fand unter nur geringer Bräunung und fast ohne Wärmeentwickelung statt. Schon nach wenigen Minuten begann die Masse zu krystallisiren und wurde bald vollständig fest.

Eine kleine Menge eines anderen Kohlenwasserstoffs blieb bei dieser Behandlung ungelöst. Er löste sich in gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure, und die so entstehende Säure gab Salze, die sich von denen der Mesitylenschwefelsäure durchaus unterschieden. Am Zweckmäfsigsten dürfte es danach sein, nur gewöhnliches Schwefelsäurehydrat zur Lösung des noch nicht völlig reinen Mesitylens anzuwenden.

Die Mesitylenschwefelsäure wurde in Wasser gelöst. Sie gab direct sehr reines Baryumsalz, welches umkrystalli-

sirt und zur Darstellung der übrigen Verbindungen benutzt wurde.

Die *freie Säure*, $\mathrm{C_9H_{12}S\Theta_3 + 2\,H_2\Theta}$, erhält man beim langsamen Verdunsten der syrupdicken Lösung über Schwefelsäure als grofsblätterig krystallisirte Masse. Die einzelnen Krystalle lassen sich als sechsseitige Tafeln erkennen. Die Säure ist nicht zerfliefslich. Sie schmilzt nahe bei 100° und zerlegt sich bei weiterem Erhitzen in Mesitylen und Schwefelsäure.

0,4160 Grm. der auf porösen Thonplatten über Schwefelsäure getrockneten Säure verloren beim Eintrocknen mit frisch geglühtem Bleioxyd und Erhitzen auf 140° 0,0625 $\mathrm{H_2\Theta}$ = 15,02 pC.

Ebenso verloren 0,3725 Grm. 0,0555 = 14,90 pC.

Zwei Molecule Krystallwasser entsprechen 15,25 pC.

Das *Kaliumsalz*, $\mathrm{KC_9H_{11}S\Theta_3 + H_2\Theta}$, krystallisirt beim Erkalten der warmen wässerigen Lösung in, meistens zu rundlichen Gruppen zusammengestellten seideglänzenden Blättchen. Es löst sich bei 12° in 7 Theilen Wasser; Alkohol löst es in der Kälte etwas weniger reichlich. Die Löslichkeit in beiden Lösungsmitteln nimmt mit der Temperatur sehr rasch zu. Setzt man Aether zu der alkoholischen Lösung, so scheidet sich das Salz allmälig in kleinen dichten kugelförmigen Aggregaten aus.

0,870 Grm. des bei 30° zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes verloren zwischen 100 und 110° 0,062 $\mathrm{H_2\Theta}$ = 7,13 pC.

Die Formel verlangt 7,03 pC.

Das *Ammoniumsalz*, $\mathrm{NH_4.C_9H_{11}S\Theta_3 + H_2\Theta}$, ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Man erhält es durch langsames Erkaltenlassen der wässerigen oder besser der weingeistigen Lösung in Tafeln des rhombischen Systems krystallisirt.

0,5103 Grm. des bei 40° getrockneten Salzes gaben 0,4850 Ammoniumplatinchlorid = 7,64 pC. $\mathrm{NH_4}$.

Der Formel entsprechen 7,66 pC. $\mathrm{NH_4}$.

Das Molecul Wasser entweicht beim Erhitzen auf 110°. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 250°, und es sublimirt dabei in langen flachen farblosen Nadeln eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und besonders in Aether leicht lösliche Substanz, die höchst wahrscheinlich Mesitylensulfamid ist.

Das *Kalksalz*, $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 + 5 H_2O$, erhält man beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung in Krusten deutlicher harter wasserklarer Krystalle. Es verwittert an trockener Luft.

0,6670 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur schnell zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,1160 H_2O und gaben dann 0,1710 $CaSO_4$, was 17,39 pC. H_2O und 7,54 pC. Ca entspricht.

Die Formel mit 5 H_2O verlangt 17,04 pC. H_2O und 7,58 pC. Ca.

Das *Strontiumsalz*, aus der kalten wässerigen Lösung möglichst langsam krystallisirt, bildet grofse, in sternförmige Gruppen dicht zusammengestellte Blätter. Es verliert an trockener Luft äufserst leicht sein Krystallwasser.

0,4470 Grm. des möglichst ohne Verwitterung zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0860 H_2O = 19,24 pC. 20,52 pC. würden 7 H_2O entsprechen.

Das *Baryumsalz*, $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2 + 9 H_2O$, krystallisirt beim Erkalten der heifsen, nicht zu concentrirten Lösung sehr schön in langen flachen, zweiseitig zugespitzten Prismen, bei sehr langsamer Krystallisation in mehr tafelförmigen, kürzeren aber breiteren Krystallen, aus Alkohol in äufserst zarten irisirenden Blättern. Es löst sich bei 18° in 15 Theilen Wasser, die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur schnell zu. An trockener Luft verwittert es sehr leicht.

1,1060 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur durch Pressen zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 90 bis 100° 0,2820 H_2O = 20,98 pC., dann über 100° noch 0,0250 = 2,26 pC., im Ganzen 23,24 pC.

1,7110 Grm., bei gewöhnlicher Temperatur bis zur beginnenden Verwitterung getrocknet, verloren bei 100° 0,3603 H_2O = 21,05 pC. und bei weiterem Erhitzen noch 0,0350 = 2,04 pC., im Ganzen 23,09 pC.

Von dem bei 150° getrockneten Salz gaben 1,3150 Grm. 0,5810 $BaSO_4$ = 25,82 pC. Ba.

Die Formel des wasserfreien Salzes verlangt 25,61 pC. Ba.

Danach enthält das Salz 9 Molecule Krystallwasser (23,24 pC.), von denen es 8 Molecule (20,66 pC.) schon bei niederer Temperatur, das letzte Molecul erst über 100° verliert.

Das *Kobaltsalz*, $Co(C_9H_{11}SO_3)_2 + 6\,H_2O$, krystallisirt in zierlichen Gruppen glänzender fleischrother Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

0,3507 Grm. verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0660 = 18,82 pC. H_2O. 6 Molecule entsprechen 19,14 pC. H_2O.

Das bei 100° getrocknete Salz ist rosenroth, es scheint noch 4 H_2O zu enthalten. Das entwässerte Salz ist schön ultramarinblau.

Das *Kupfersalz*, $Cu(C_9H_{11}SO_3)_2 + 4\,H_2O$, krystallisirt beim langsamen Erkalten seiner wässerigen Lösung in kugeligen Aggregaten seideglänzender weifsgrüner Blättchen. Bei 100° getrocknet ist es grasgrün und wasserfrei.

0,5040 Grm. verloren bei 100° 0,0652 H_2O = 12,93 pC.
Die Formel verlangt 13,48 pC.

Das Salz löst sich bei 10° in 17 Theilen Wasser, in der Hitze sehr viel reichlicher.

Bleisalz, $Pb(C_9H_{11}SO_3)_2 + 9\,H_2O$. Die eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer grofsblätterig krystallinischen Masse von starkem Perlmutterglanz. Das Salz löst sich bei 20° in 6,4 Theilen Wasser; auch in Alkohol ist es leicht löslich. Es verwittert sehr schnell an trockener Luft.

0,4120 Grm. verloren bei 100° 0,080 H_2O = 19,41 pC. und bei weiterem Erhitzen auf 150° noch 0,007, im Ganzen 21,11 pC. H_2O. Die Formel mit 9 H_2O verlangt 21,12 pC., und die 8 Molecule Wasser, welche schon unter 100° entweichen, entsprechen 18,77 pC.

Bei etwa 200° begann das Salz sich zu zersetzen und gab schliefslich beim Einäschern mit Schwefelsäure 0,1685 $PbSO_4$ = 28,42 pC. Pb. Die Formel verlangt 29,78 pC. Pb. (Ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz, wie es Hofmann beschrieben hat [diese Annalen LXXI, 134], konnte ich nicht erhalten.)

Der oben erwähnte, in Schwefelsäure schwerer lösliche Kohlenwasserstoff wurde in gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure gelöst. Die so entstandene Säure gab ein schwer lösliches Baryumsalz. Dieselbe Säure erhielt ich reichlicher aus dem über 180° übergegangenen Antheil des Mesitylens. Das bei 180 bis 230° erhaltene Destillat wurde wiederholt über Natrium destillirt, der bei 195 bis 210° siedende Theil für sich aufgefangen und in rauchender Schwefelsäure gelöst. Das durch Sättigen mit kohlensaurem Baryum erhaltene *Baryumsalz* schied sich beim Verdampfen des Filtrats in schwerlöslichen, harten, undeutlich krystallinischen Krusten auf der Oberfläche ab. Es wurde noch einmal gelöst und wieder durch Verdampfen abgeschieden. In deutlich krystallinischem Zustande wurde es aus der verdünnteren Lösung des Kaliumsalzes durch Chlorbaryum allmälig gefällt. Es zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem isocumolschwefelsauren Baryum, ist aber weit weniger löslich. In der Hitze nimmt seine Löslichkeit nur sehr wenig zu.

Das *Kaliumsalz* ist leicht löslich in Wasser. Aus der heifsen alkoholischen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, fein verfilzten Nadeln.

Das Baryumsalz wurde der Analyse unterworfen :

Das bei 50° getrocknete Salz verlor bei 100° kein Wasser; beim Erhitzen auf 160° verloren 0,7643 Grm. davon 0,0270 H_2O = 3,53 pC.

Die 0,7373 Grm. des bei 160° entwässerten Salzes gaben 0,2950 $BaSO_4$ = 23,52 pC. Ba.

0,4084 Grm. desselben entwässerten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,6840 CO_2 und 0,1995 H_2O, entsprechend 45,67 pC. C und 5,43 pC. H.

Das Resultat dieser einen Analyse, die ich wegen mangelnder Substanz nicht wiederholen konnte, scheint meine Vermuthung zu bestätigen, dafs der neben dem Mesitylen entstehende, weniger leicht in Schwefelsäure lösliche und in der Nähe von 200° siedende Kohlenwasserstoff Tetramethylbenzol sei.

Nach der Formel $Ba(C_{10}H_{13}SO_3)_2$

berechnet sich :	Ba	23,59	S	12,23	C	45,88	H	4,97
gefunden :	Ba	23,52	S	—	C	45,67	H	5,43.

Die 3,53 pC. H_2O würden dann ungefähr einem Molecul Krystallwasser entsprechen. Die Formel $Ba(C_{10}H_{13}SO_3)_2 + H_2O$ verlangt 3,10 pC. H_2O.

Ich habe vergebens versucht, diesen Kohlenwasserstoff auch aus dem Steinkohlentheeröl zu erhalten. Als ich den bei der Behandlung einer gröfseren Menge unreinen, bei 165 bis 175° destillirten Isocumols mit gewöhnlicher Schwefelsäure ungelöst gebliebenen Antheil wiederholt über Natrium destillirte und mit Schwefelsäure behandelte, erhöhte sich der Siedepunkt des nicht angegriffenen Theils schliefslich bis auf fast 180°; dann aber nahm auch rauchende Schwefelsäure Nichts mehr daraus auf, sondern der Rückstand war wesentlich das von Beilstein und Kögler beschriebene Terpen $C_{10}H_{16}$.

Da jenes schwerlösliche Baryumsalz sehr leicht vollständig von dem mesitylenschwefelsauren Baryum zu trennen ist, kann man selbst sehr unreines Mesitylen zur Darstellung der Mesitylenschwefelsäure verwenden und aus dieser chemisch reines Mesitylen darstellen. Aus dem bei 180 bis 230° destillirten Theil des rohen Mesitylens erhielt ich durch

Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure, Sättigen mit kohlensaurem Baryum und Eindampfen des Filtrats nach Beseitigung des zu allererst krystallisirenden Antheils noch eine erhebliche schöne Krystallisation von reinem mesitylenschwefelsaurem Baryum.

IV. *Methyläthylbenzolschwefelsäure (Aethyltoluolschwefelsäure)*, $\Theta_6H_4(\Theta H_3)(\Theta_2H_5)S\Theta_3$.

Die Darstellung des Methyläthylbenzols geschah nach der Fittig'schen Methode; nur wandte ich anstatt des Bromäthyls Jodäthyl an. In ein durch Eis gekühltes Gemisch aus 5 Theilen Monobromtoluol (siedend bei 172 bis 180°, also noch etwas Toluol enthaltend), 4 Theilen Jodäthyl und 5 Theilen Aether wurden 2 Theile Natrium eingetragen. Es fand dabei keine Einwirkung statt, sondern diese begann erst, als in gelinder Wärme ein Theil des Aethers abdestillirt wurde. Von dem Product wurde der übrige Aether durch Destillation im Wasserbade getrennt und aus dem Rest durch fractionirte Destillation fast reines (bei 152 bis 160° siedendes) Methyläthylbenzol dargestellt. Die Menge desselben war indefs so gering, dafs ich seine Sulfosäure und ihre Salze nicht ausführlicher untersuchen, sondern nur ihre Verschiedenheit von allen übrigen untersuchten Isomeren constatiren konnte.

Das *Baryumsalz* ist weit leichter in Wasser löslich, als irgend eins der isomeren Salze. Es krystallisirt nur schwierig in kleinen sternförmigen Gruppen.

Das *Kaliumsalz* ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in mikroscopisch kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es deutlichere kleine prismatische Krystalle.

V. *Die Sulfosäure des Phoron-Cumols.*

Das Phoron wurde einerseits durch Destillation reiner krystallisirter Camphersäure mit Aetzkalk dargestellt (Gerhardt und Liès-Bodard, diese Annalen LXXII, 293), andererseits durch wochenlange Einwirkung von Aetzkalk auf Aceton (Fittig, diese Annalen CX, 33). Bei der Darstellung des Phoron-Cumols durch wiederholte Destillation des Phorons über Phosphorsäureanhydrid (Gerhardt und Liès-Bodard, diese Ann. LXXII, 294; Fittig, daselbst CXII, 313) ist ein sehr beträchtlicher Verlust durch Bildung höher siedender Nebenproducte nicht zu vermeiden. Ein weit günstigeres Resultat erhielt ich, als ich, in ähnlicher Weise wie Gerhardt das Campher-Cymol darstellte, das Phoron in eine Retorte auf schmelzendes Chlorzink tropfen liefs, mit dem Destillat noch einmal dieselbe Operation wiederholte und das Product durch fractionirte Destillation reinigte.

Das aus Aceton-Phoron durch Chlorzink gewonnene, bei 152 bis 160° siedende Cumol wurde analysirt :

1. 0,3025 Grm. gaben 0,9803 CO_2 und 0,2910 H_2O.
2. 0,2770 Grm. gaben 0,8840 CO_2 und 0,2703 H_2O.

	Berechnet nach der Formel C_9H_{12}	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	90,00	88,38	87,03
H	10,00	10,68	10,83.

Die durch Auflösen des Phoron-Cumols in Schwefelsäure, Sättigen mit kohlensaurem Baryum u. s. w. erhaltene Säure und ihre Salze sind dieselben für Cumol aus Campher- und aus Aceton-Phoron. Eben so wenig macht es, wie vorauszusehen war, einen Unterschied, ob das Cumol mittelst Phosphorsäureanhydrid oder mittelst Chlorzink dargestellt ist.

Dagegen sind die Sulfosäure des Phoron-Cumols und ihre Salze unverkennbar verschieden von den aus Cuminsäure-Cumol dargestellten isomeren Verbindungen.

Die Sulfosäure des Phoron-Cumols krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure in mikroscopischen Würfeln (also wie die Isocumolschwefelsäure). Sie ist in Wasser und in Alkohol äufserst leicht löslich.

Das *Baryumsalz* krystallisirt nur undeutlich. Beim Verdampfen oder beim Erkalten seiner Lösung scheidet es sich fast nur an der Oberfläche in krystallinischen, nicht glänzenden Krusten ab, während die Lösung des eigentlichen cumolschwefelsauren Baryums unter ganz denselben Umständen fast ganz zu einer Masse der characteristischen perlmutterglänzenden Blätter erstarrt.

Das Salz löst sich bei 12° in 15 bis 16 Theilen Wasser; in der Hitze nimmt die Löslichkeit nur wenig zu: Alkohol löst es weniger reichlich und durch Aether wird selbst die verdünntere alkoholische Lösung gefällt. Das Salz ist wasserfrei.

Das *Strontiumsalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt schwierig. Aus der kalt gesättigten Lösung scheidet sich beim Erhitzen kein Salz aus, wie es bei dem Strontiumsalz der Cumolschwefelsäure der Fall ist; im Gegentheil ist die Verbindung in der Hitze noch reichlicher löslich.

Auch das *Calciumsalz* ist sehr leicht löslich. Es scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in undeutlich krystallinischen Krusten auf der Oberfläche ab.

Das *Bleisalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Aether. Es krystallisirt nur schwierig in mikroscopisch kleinen, sternförmig oder büschelförmig gruppirten Nadeln, bei sehr langsamer Verdunstung in deutlicheren kleinen prismatischen Krystallen. — Bleiessig fällt ein unlösliches basisches Bleisalz.

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus der sehr concen-

trirten wässerigen Lösung in kleinen, aber wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, aber nicht zerfliefslich, wie das entsprechende Salz der Cumolschwefelsäure, welches auch weit schwieriger krystallisirt.

Church giebt an, durch trockene Destillation des nelkensauren Baryums einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_9H_{12} erhalten zu haben (Journ. f. pract. Chemie LXV, 384).

Ich mischte reines nelkensaures Baryum (durch Eintragen reiner Nelkensäure in siedendes Barytwasser und Umkrystallisiren des beim Erkalten sich abscheidenden Salzes aus Alkohol bereitet) mit dem vierfachen Gewicht gebrannten Marmor und unterwarf das Gemenge bei langsam steigender Hitze im Sandbade der trockenen Destillation.

Das Destillat bestand aus einer braunen öligen Schicht und etwas darauf schwimmendem Wasser.

Um die schon durch den Geruch zu erkennende Nelkensäure zu trennen, schüttelte ich mit verdünnter Kalilauge. Auf der wässerigen Schicht setzte sich darauf auch nicht eine Spur eines Kohlenwasserstoffs ab. Der öligen Schicht, welche sich wieder zu Boden setzte, war etwas festes nelkensaures Kalium beigemengt. Da dieses Salz schon durch Wasser theilweise Zersetzung erleidet, behandelte ich diese untere Schicht nun mit concentrirter Kalilauge, unter Zusatz von noch etwas gepulvertem Kalihydrat.

Das Ganze gestand sofort zu einem Brei seideglänzender Schuppen von nelkensaurem Kalium. — Durch Auflösen in Alkohol, Fällen des überschüssigen Kali's durch Kohlensäure, Verdunsten, Pressen der entstandenen Krystallmasse zwischen mit Alkohol befeuchtetem Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Kaliumsalz rein erhalten.

Nach Calvi (diese Annalen XCIX, 243) soll bei der Destillation der Nelkensäure über Aetzbaryt ein Product entstehen, welches mit der Nelkensäure gleiche Zusammensetzung hat, aber von Kalilauge nicht mehr angegriffen wird. Allerdings blieb in meinen alkoholischen Mutterlaugen des nelkensauren Kaliums eine kleine Menge eines braunen Oels gelöst; seine Bildung konnte aber bei einer zweiten Destillation des nelkensauren Baryums durch Vornahme derselben im Wasserstoffstrom auf ein Minimum beschränkt werden. Das wesentliche Product dieser Destillation ist unveränderte Nelkensäure. Ein mit dem Cumol isomerer Kohlenwasserstoff tritt nicht dabei auf.

Die Sulfosäuren der verschiedenen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_9H_{12} sind nach der vorstehenden Untersuchung hinreichend verschieden, um zur Unterscheidung dieser Kohlenwasserstoffe dienen zu können.

Das Phoron-Cumol ist verschieden von dem Propylbenzol aus Cuminsäure. — Wenn das erstere ebenfalls, wie es aus Fittig's Untersuchung hervorzugehen scheint, als $C_6H_5(C_3H_7)$ anzusehen ist, so wäre diese Verschiedenheit die erste Thatsache, welche dazu zwänge, der absoluten Stellung der Seitenketten in den Benzolderivaten und also den sechs Wasserstoffatomen im Benzol selbst verschiedene Werthe beizulegen. Die von Fittig durch Oxydation des Phoron-Cumols erhaltene Benzoësäure würde sich dann voraussichtlich von der gewöhnlichen Benzoësäure unterscheiden und die Anzahl der möglichen isomeren Modificationen der Benzolderivate überhaupt sehr vergröſsert werden.

Das Phoron aus Camphersäure und das aus Aceton liefern denselben Kohlenwasserstoff C_9H_{12}.

Die Angabe von Church, dafs durch Destillation des nelkensauren Baryums ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} entstehe, beruht auf einem Irrthum.

Kiel, den 6. December 1867.

Ueber eine neue Reihe von Homologen der Cyanwasserstoffsäure;

von *A. W. Hofmann.*

II.

In einer früheren Mittheilung *) habe ich die Aufmerksamkeit auf eine neue Klasse von Körpern gelenkt, welche sich unter geeigneten Bedingungen durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine bilden. Ich habe ferner etwas umfassendere Angaben über ein Glied dieser neuen Klasse, über das Cyanphenyl, mitgetheilt, dessen Studium mich bisher fast ausschliefslich in Anspruch genommen hat.

Seitdem habe ich mich etwas näher mit diesen Körpern beschäftigt, welche mir in der That in dem Mafse lieber geworden sind, als sich meine Bekanntschaft mit ihnen erweitert hat.

Aus einem scharfgezeichneten Bildungsprocesse hervorgehend, von ganz unerwarteten Eigenschaften, stabil unter gewissen Verhältnissen, veränderlich unter anderen, durch

*) Vgl. die erste Mittheilung Bd. CXLIV, S. 114 dieser Annalen.

eine Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, wie sie nicht mannigfaltiger gedacht werden kann, vereinigen diese Körper alle Bedingungen, welche zu einer umfassenderen Arbeit einladen.

Ich befinde mich also auf der Schwelle einer längeren Untersuchung und mufs um Erlaubnifs bitten, die Ergebnisse derselben fragmentarisch und in der Reihenfolge mittheilen zu dürfen, in welcher sie sich bieten werden.

Cyanäthyl. — Nachdem ich in der Phenylreihe die allgemeinen Charactere der Reaction festgestellt hatte, mufste sich meine Aufmerksamkeit naturgemäfs der Aethylreihe zulenken.

Zu diesem Ende war vor Allem Aethylamin in gröfserer Menge zu beschaffen.

Glücklicherweise stand mir hier, wie so oft in früheren Fällen, die Mitwirkung meines Freundes, des Herrn E. C. Nicholson in London zur Seite. Mit einem Interesse an meinen Untersuchungen, für welches ich ihm nicht genug dankbar sein kann, hat Herr Nicholson in einem seiner grofsen Autoclaven nicht weniger als 20 Kilogramm Jodäthyl der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen und die in diesem Procefs gebildeten Aethylammoniumsalze zu meiner Verfügung gestellt. Trennung und Reinigung dieser Salze läfst sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen *).

---

*) Bei der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalsäureäthers, welche Herr Carrington Bolton aus New-York im hiesigen Laboratorium für mich hat ausführen wollen, erhält man das Aethylamin in der Form des schön krystallisirten Diäthyloxamids. Ich bewahre das Aethylamin gewöhnlich in Gestalt dieser Oxalylverbindung auf. Für den vorliegenden Fall war es nur nöthig, diese Verbindung mit alkoholischer Kalilösung zu destilliren, um die für den Versuch erforderliche alkoholische Lösung von Aethylamin zu erhalten.

So war ich denn durch die glückliche Allianz der Wissenschaft und Industrie, welche unsere Zeit bezeichnet, im Stande, die Versuche in der Aethylreihe in ziemlich grofsem Mafsstabe auszuführen.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Aethylamin mit Chloroform und giefst die Mischung in eine Retorte, welche gepulvertes Kalihydrat enthält, so geräth die Flüssigkeit in heftiges Sieden und es destillirt ein Körper, dessen Geruch Alles überbietet, was die Chemie der Stickstoffverbindungen in dieser Beziehung bisher geleistet hat. Das Destillat enthält neben dem riechenden Körper noch Aethylamin, Chloroform, Alkohol und Wasser, und es bedarf einer grofsen Reihe von Destillationen, um das Cyanäthyl aus diesem Gemenge zu isoliren. Da letzteres ziemlich flüchtig ist, so wird das häufige Fractioniren eine sehr peinliche Operation, und mehr als einmal, während ich mich mit diesen Versuchen beschäftigte, ist mein Laboratorium beinahe unzugänglich gewesen. Mit dem Thermometer auf 30⁰ schien es zweckmäfsig, diese Untersuchung für den Augenblick zu unterbrechen und die Reindarstellung des Cyanäthyls auf eine kühlere Jahreszeit zu verschieben.

Ich war gleichwohl begierig, ein dem Cyanäthyl homologes Glied dieser Körpergruppe schon jetzt im Zustande der Reinheit zu gewinnen, um seine Eigenschaften mit denen des Cyanphenyls zu vergleichen. Die glücklichen Grenzen, zwischen denen die Siedepunkte der Amylverbindungen liegen, liefsen mich den Versuch in der Amylreihe wiederholen.

Cyanamyl. — Das Amylamin erleidet in der That unter dem Einflusse des Chloroforms genau dieselbe Umwandlung, welche ich bei dem Anilin beobachtet habe. 1 Mol. Amylamin und 1 Mol. Chloroform enthalten die Elemente von 1 Mol. Cyanamyl und 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure :

$$\underbrace{C_5H_{13}N}_{\text{Amylamin}} + \underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{C_6H_{11}N}_{\text{Cyanamyl.}} + 3\,HCl$$

Das Cyanamyl ist eine farblos-durchsichtige, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von bewältigendem aromatischem aber gleichzeitig an Blausäure erinnerndem Geruch. Der Dampf besitzt in noch höherem Grade als der des Cyanphenyls die Eigenschaft, auf der Zunge einen unerträglich bitteren Geschmack und im Schlunde eine kratzende, erstickende Empfindung hervorzurufen. Das Cyanamyl läfst sich ohne Zersetzung destilliren; sein Siedepunkt liegt bei 137°, also beiläufig 8° niedriger als der Siedepunkt des ihm isomeren Capronitrils. Auch der Siedepunkt des Cyanphenyls is niedriger als der des mit ihm isomeren Benzonitrils. In seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren gleicht das Cyanamyl ebenfalls dem Cyanphenyl. Von den Alkalien wird es nur wenig angegriffen, von den Säuren augenblicklich verändert. Mit concentrirter Salzsäure erfolgt die Reaction mit explosiver Heftigkeit. Nach dem Aufsieden enthält die Flüssigkeit nur noch Amylamin und Ameisensäure:

$$\underbrace{C_6H_{11}N}_{\text{Cyanamyl}} + 2\,H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_5H_{13}N}_{\text{Amylamin.}}$$

Um diese Gleichung durch eine Zahl zu fixiren, habe ich die Reaction durch verdünnte Schwefelsäure eingeleitet, die Ameisensäure überdestillirt und zunächst in das Natriumsalz und endlich in das Silbersalz verwandelt. Der Rückstand in der Retorte lieferte auf Zusatz von Alkali eine reichliche Menge Amylamin, dessen Natur durch die Analyse des Platinsalzes, dessen Identität mit der aus dem Amylcyanat entstehenden Base durch die Bestimmung des Siedepunktes festgestellt wurde. Allein auch hier wie in der Phenylreihe findet der Uebergang nicht direct statt; es existiren die dem Phenylformamid und dem Methenyldiphenyldiamin entspre-

chenden Verbindungen; ich habe sie indessen noch nicht im Zustande der Reinheit darstellen können.

Dem in der vorstehenden Notiz beschriebenen Körper habe ich bis auf Weiteres den Namen *Cyanamyl* beigelegt. Denselben Namen hat bisher auch die durch die Einwirkung von amylschwefelsaurem Kalium auf Cyankalium entstehende Verbindung getragen. Da jedoch der letztere Körper in Folge seiner Spaltung in Capronsäure und Ammoniak mit Recht auch den Namen *Capronitril* beansprucht, so glaubte ich vor der Hand wenigstens das neue Product durch den Namen *Cyanamyl* unterscheiden zu dürfen.

Mit der Untersuchung des Cyanamyls und Cyanphenyls war die Bildung einer Gruppe von mit den Nitrilen isomeren Verbindungen sowohl für die gewöhnlichen Alkohole als auch für die Phenole festgestellt. Ich habe für den Augenblick das Studium der anderen Glieder dieser Gruppe nicht weiter verfolgt, da andere ungleich interessantere Fragen auf Beantwortung harren.

Die Existenz einer neuen, der Cyanwasserstoffsäure homologen Reihe von Verbindungen stellt die Existenz auch einer dem Cyan homologen Gruppe von Körpern in Aussicht. Die Bildung dieser Verbindungen mufs in ganz ähnlicher Weise erfolgen, wenn man das Chloroform auf die Diamine einwirken läfst. Aus dem Aethylendiamin würde sich auf diese Weise das Dicyanäthylen erzeugen:

$$\underbrace{C_2H_8N_2}_{\text{Aethylendiamin}} + \underbrace{2\,CHCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{C_4H_4N_2}_{\text{Dicyanäthylen.}} + 6\,HCl$$

Ich bin im Augenblick mit diesen Versuchen beschäftigt und werde nicht ermangeln, über das Ergebnifs derselben zu berichten.

III.

Die durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine entstehenden Cyanüre zeigen bei aller Verschiedenheit gleichwohl eine aufserordentliche Aehnlichkeit mit den Nitrilen, welches sich namentlich in dem Verhalten beider Körperklassen unter dem Einflusse des Wassers ausspricht. Die Aehnlichkeit ihrer Verwandlungen mufste naturgemäfs den Gedanken anregen, die Cyanüre auf demselben Wege zu erhalten, welchen man zur Erzeugung der Nitrile einschlägt. Wenn man im Stande ist, das Capronitril, welches sich bei der Einwirkung des Wassers in Capronsäure und Ammoniak zersetzt, durch Entwässerung mittelst Phosphorsäure aus capronsaurem Ammoniak wieder darzustellen, so lag die Idee nicht ferne, zu versuchen, ob sich das Cyanamyl, welches unter dem Einflusse des Wassers in Ameisensäure und Amylamin zerlegt wird, nicht auf ähnliche Weise, nämlich durch die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf das ameisensaure Amylamin, werde erhalten lassen. Mit der Darstellung des Cyanamyls durch Dehydratation wäre eine allgemeinere Auffassung der Cyanüre und Nitrile gegeben gewesen. Cyanamyl und Capronitril würden sich dann als die Endglieder einer Reihe von Isomeren dargestellt haben, zwischen denen alsbald eine ganze Anzahl intermediärer Verbindungen sichtbar ward. Diese intermediären Verbindungen mufsten sich bilden durch Wasserentziehung aus dem essigsauren Butylamin, dem propionsauren Propylamin, dem buttersauren Aethylamin und endlich dem valeriansauren Methylamin :

$$\left.\begin{array}{l} C\,H_2\,O_2 + C_5H_{13}N \\ C_2H_4\,O_2 + C_4H_{11}N \\ C_3H_6\,O_2 + C_3H_9\,N \\ C_4H_8\,O_2 + C_2H_7\,N \\ C_5H_{10}O_2 + C\,H_5\,N \\ C_6H_{12}O_2 + \quad H_3\,N \end{array}\right\} = 2\,H_2O + C_6H_{11}N.$$

Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese Reactionen durch den Versuch zu verwirklichen. Die wasserfreie Phosphorsäure, welche mit bewunderungswerther Präcision auf die Ammoniaksalze einwirkt, veranlafst, auf die Salze der primären Monamine, und zumal der aromatischen, einwirkend, tiefergehende Veränderungen. Wahrscheinlich wird der Versuch besser gelingen, wenn man statt der Salze der primären Monamine die entsprechenden Monaminamide anwendet.

Wie dem aber auch sein möge, so viel steht fest, dafs die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine weit davon entfernt ist, die einzige Reaction zu sein, in der sich die besprochenen Cyanüre bilden. Man braucht in der That nur einen Blick auf die Literatur der Cyanverbindungen zu werfen, um alsbald zu erkennen, dafs die Chemiker, denen wir die Kenntnifs der gewöhnlichen Cyanwasserstoffsäureäther verdanken, auch die neuen Cyanverbindungen in Händen gehabt haben.

Jedermann, der ein Gemenge von methyl-, äthyl- oder amylschwefelsaurem Salze mit Cyankalium destillirt hat, erinnert sich des furchtbaren Geruches, welchen das rohe Destillat besitzt, und welcher in dem Mafse verschwindet, als die gebildeten Cyanwasserstoffsäureäther reiner und reiner werden, zumal nachdem man sie zur Entfernung von Ammoniak mit Säuren und von Cyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd behandelt hat. Dumas, Malaguti und Le Blanc machen wiederholt auf den unerträglichen Geruch aufmerksam, welchen die mit Hülfe von Cyankalium dargestellten Verbindungen besitzen, während die durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniaksalze gewonnenen Körper sehr angenehm aromatisch riechen.

In einer gemeinschaftlich mit Herrn Buckton ausgeführten Arbeit über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Amide und Nitrile habe ich selber Gelegenheit gehabt,

das Cyanmethyl (Acetonitril) sowie das Cyanäthyl (Propionitril) mehrfach aus methyl- und äthylschwefelsauren Salzen und Cyankalium darzustellen. In der Beschreibung unserer Versuche erwähnen wir der schauderhaft riechenden Körper, welche sich in diesen Reactionen bilden, auf deren Isolirung wir aber, da sie in zu geringen Mengen entstehen, verzichten mufsten.

Eine sehr wesentliche Erweiterung hat die Kenntnifs dieser Körper durch die Untersuchungen von E. Meyer*) erhalten. Dieser Chemiker hat sich ebenfalls mit dem Studium des Cyanäthyls beschäftigt, zu seiner Darstellung aber einen anderen Weg eingeschlagen. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Cyansilber erhielt derselbe neben Jodsilber eine wenig beständige Verbindung von Cyanäthyl mit Cyansilber, welche krystallisirte und die Zusammensetzung $AgCN, C_2H_5CN$ zeigte. Auf der braunen Masse, in welcher diese Doppelverbindung neben Jodsilber enthalten war, schwamm eine Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, welche sich bei der Destillation als ein Gemenge erwies, aus dem kein Product von constantem Siedepunkt erhalten werden konnte. Durch Behandlung der Flüssigkeit mit einer Säure verschwand der widerliche Geruch und die Lösung enthielt nunmehr Aethylamin, welches durch die Analyse des Platinsalzes identificirt wurde. Man sieht, hier liegen sämmtliche Charactere vor, welche den durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine gebildeten Cyanüren angehören, und es läfst sich nicht bezweifeln, dafs Hr. Meyer sowohl in der Cyansilberverbindung als auch in der gleichzeitig gebildeten Flüssigkeit das Aethylglied der isomeren Reihe von Cyanüren in den Händen gehabt hat.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. LXVII, 147.

Wenn so bemerkenswerthe Resultate unbeachtet geblieben sind, so läfst sich dieses nur dadurch erklären, dafs Hr. Meyer es unterlassen hat, das neben dem Aethylamin aus seinem Cyanür entstehende complementäre Product, die Ameisensäure, zu constatiren. Der Arbeit fehlte auf diese Weise der Stempel der Vollendung, und man begreift, wie im Uebrigen trefflich ausgeführte Versuche, von denen Herr Meyer selbst mit grofser Bescheidenheit sagt, dafs sie nicht zum Abschlusse gekommen seien, dergestalt in Vergessenheit gerathen konnten, dafs in den vielen seit ihrer Veröffentlichung verflossenen Jahren weder Hr. Meyer selbst noch irgend ein anderer Chemiker die Untersuchung wieder aufgenommen hat.

Mit der Erforschung der durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine sich bildenden Verbindungen war auch für diese älteren Versuche ein erneutes Interesse gewonnen, und es schien aus mehr als einem Grunde wünschenswerth, dieselben in dem Lichte der inzwischen erworbenen Kenntnisse zu wiederholen.

Zu diesem Ende habe ich eine Anzahl von organischen Jodüren auf Cyansilber einwirken lassen.

Jodmethyl und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Cyansilber ein. In zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt erfolgt alsbald Einwirkung, und nach Verlauf von mehreren Stunden ist die Reaction vollendet. Man hat alsdann eine braune harzige Masse, auf welcher eine gelbliche Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruche der isomeren Cyanüre schwimmt.

Da sich nach einigen Vorversuchen die Reaction als eine etwas complicirte herausgestellt hatte und es nicht ganz leicht gewesen wäre, durch Digestion in geschlossenen Röhren das nöthige Material zu beschaffen, so wiederholte ich den Versuch in der Amylreihe, da zu erwarten stand,

dafs das höher siedende Jodamyl sich für den Angriff geeigneter erweisen würde. Meine Erwartung hat sich in erfreulicher Weise bestätigt. Ein Gemenge von 2 Mol. Cyansilber und 1 Mol. Jodamyl reagirt mit aufserordentlicher Heftigkeit bei dem Siedepunkte des Jodamyls *). Es ist zweckmäfsig, die Operation nicht in allzu grofsem Mafsstabe vorzunehmen und sich sorgfältig gegen das auftretende Gas zu schützen, welches aus gleichen Volumen wasserfreier Blausäure und Amylen besteht, denen kleine Mengen des furchtbar riechenden Cyanamyls beigemengt sind. Ich habe den Versuch in einer Retorte ausgeführt, deren Hals in das untere Ende eines Kühlapparates befestigt war. Die Gase traten aus dem oberen Ende dieses Kühlapparates in ein System von Waschflaschen ein, von denen die erste leer und zur Aufnahme von übergerissenem Cyanamyl bestimmt war, während sich in der zweiten mit Wasser gefüllten die Blausäure, in der dritten Brom und Wasser enthaltenden das Amylen verdichtete. Da der Versuch ziemlich häufig ausgeführt wurde, so habe ich während meiner Untersuchung ganz erkleckliche Mengen von Bromamylen auf diese Weise erhalten. Nach kurzer Digestion ist die Reaction vollendet und man hat nunmehr in der Retorte eine braune zähflüssige Masse, welche beim Erkalten nahezu erstarrt und neben Jodsilber eine Verbindung von Cyanamyl und Cyansilber enthält. Die Reaction ist also vorzugsweise nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_5H_{11}J}_{\text{Jodamyl}} + \underbrace{2\,AgCN}_{\text{Cyansilber}} = AgJ + \underbrace{AgCN,\ C_5H_{11}CN}_{\text{Verbindung von Cyansilber mit Cyanamyl}}$$

*) Ich habe auch die Einwirkung des Jodallyls auf das Cyansilber untersucht. Diese beiden Substanzen wirken mit explosiver Heftigkeit auf einander ein. Das Product besitzt den Geruch der übrigen in diese Klasse gehörenden Körper.

verlaufen; gleichzeitig aber hat sich eine gewisse Menge des neugebildeten Cyanamyls nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_5H_{11}CN}_{\text{Cyanamyl}} = \underbrace{C_5H_{10}}_{\text{Amylen}} + \underbrace{CHN}_{\text{Blausäure}}$$

gespalten, und zwar eine um so gröfsere Menge, je mehr man im Grofsen gearbeitet hat und die Reaction stürmisch geworden ist.

Es handelte sich nun darum, das Cyanamyl von dem Cyansilber und dem Jodsilber zu trennen. Ich habe bis jetzt kein anderes Mittel gefunden, als die braune Masse geradezu der Destillation zu unterwerfen. Die Zersetzung erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur, und liefert unter Blausäure- und Amylenentwickelung eine Flüssigkeit, welche bei der Rectification zwischen 50° und 200° siedet. Beim Fractioniren zeigt es sich, dafs die ersten Portionen noch viel Amylen enthalten, während die höher siedenden aus fast geruchlosen Producten bestehen. Nach einigen Rectificationen zeigt die mittlere Fraction zwischen 135 und 137° einen constanten Siedepunkt; was bei dieser Temperatur übergeht, ist reines Cyanamyl, welches den charakteristischen Geruch der durch die Einwirkung des Chloroforms auf Amylamin entstehenden Verbindung besitzt und sich namentlich auf Zusatz von Salzsäure unter explosivem Aufsieden in Ameisensäure und Amylamin zersetzt. Mit den höher siedenden Producten habe ich bis jetzt nur wenige Versuche angestellt, allein Alles deutet darauf hin, dafs sie eine gewisse Menge von Capronitril enthalten.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt unzweifelhaft, dafs dieselben Cyanüre sowohl durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine, als auch durch die Behandlung von Cyansilber mit Alkoholjodiden erhalten werden können.

Nach der letzten Methode bilden sich viele Nebenproducte, allein sie dürfte sich bei fortgesetzten Versuchen noch wesentlich vereinfachen lassen; auch hat sie den Vortheil, dafs das Rohmaterial der Darstellung leichter zugänglich ist.

Jedenfalls verdient die Einwirkung der Alkoholjodide auf Silbersalze eine erneute Untersuchung, und es dürfte sich auch wohl noch in anderen Fällen herausstellen, dafs die auf diesem Wege gebildeten Körper von den in den gewöhnlichen Reactionen erhaltenen verschieden sind.

Für die Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, sind die angeführten Beobachtungen von besonderem Interesse, insofern sie die Darstellung der isomeren Cyanüre ohne Mitwirkung der primären Monamine erlauben, und wichtig sind sie zumal für die Erzeugung der Polycyanüre. Die Polyamine sind bis jetzt nur wenig oder gar nicht bekannt, während die Polyjodüre, wie z. B. die Dijodüre des Methylens und Aethylens sowie das Jodoform, zu den zugänglichsten Substanzen gehören.

Wenn es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, das mit dem von Hrn. Maxwell Simpson dargestellten isomere Aethylendicyanür $C_4H_4N_2$ darzustellen, so trägt der Mangel einer hinreichenden Menge von Aethylendiamin allein die Schuld. Ich werde jetzt versuchen, dieses Dicyanür durch die Einwirkung des Jodäthylens auf das Cyansilber zu gewinnen.

Schliefslich sei es mir noch gestattet, auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer isomeren Reihe von Sulfocyanüren hinzuweisen. Bereits hat Herr Cloëz dargethan, dafs die Einwirkung des Chlorcyans auf Kaliumäthylat die Bildung eines Aethylcyanats bedingt, dessen Eigenschaften von denen des von Hrn. Wurtz entdeckten vollkommen abweichen. Vergleicht man andererseits die Sulfocyanüre des Methyls und Aethyls mit denen des Allyls und Phenyls,

so läfst sich nicht bezweifeln, dafs wir hier den Repräsentanten zweier wesentlich verschiedenen Körpergruppen gegenüberstehen, und dafs die Glieder der Methyl- und Aethylreihe, welche dem Senföl und dem Sulfocyanphenyl entsprechen, noch zu entdecken sind. Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, werden ermitteln, ob sich diese Körper nicht vielleicht durch die Einwirkung des Jodmethyls und Jodäthyls auf das Schwefelcyansilber erhalten lassen.

Ich will diese Mittheilung nicht schliefsen, ohne den Herren Dr. Sell und Dr. Pinner für die eifrige Hülfe zu danken, welche sie mir bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet haben.

Ueber eine neue Reihe von Verbindungen, welche mit den Cyanwasserstoffsäure-Aethern isomer sind;

von *A. Gautier* *).

In einer früher **) veröffentlichten Mittheilung sagte ich am Schlusse derselben : „ich werde nächstens auch die Resultate meiner Untersuchungen über eine neue Klasse von Körpern mittheilen, welche neue Isomere dieser Aetherarten (des Methyl- und Aethylcyanürs) zu sein scheinen.“ — Verschiedene Umstände, namentlich die äufserst giftigen Eigenschaften dieser neuen Körper, und die Störung meiner Gesundheit durch das anhaltende Arbeiten mit Cyanwasserstoff-

*) Compt. rend. LXV, 468.

**) Compt. rend. vom 26. November 1866; diese Ann. CXLII, 294.

säure, liefsen mich einige Zeit mit der Erfüllung des hier gegebenen Versprechens warten. Inzwischen hat Naquet in dem II. Bande seiner Chimie organique (p. 421) Folgendes veröffentlicht : „Gautier hat einen sehr bemerkenswerthen Fall von Isomerie entdeckt : das durch die Einwirkung des Silbercyanürs auf das Aethyljodür dargestellte Aethylcyanür ist mit dem bei der Einwirkung des Kaliumcyanürs auf das ätherschwefelsaure Kalium sich bildenden nicht identisch; das erstere verflüchtigt sich bei 82°, hat einen unangenehmen Geruch und verbindet sich in der Kälte augenblicklich mit Chlorwasserstoffsäure, indem es wie das Ammoniak Wärme entwickelt; das letztere siedet bei 98°, hat einen nicht unangenehmen, ätherischen Geruch, wenn es rein ist, und braucht eine gewisse Zeit, um sich mit den Wasserstoffsäuren zu vereinigen; die Verschiedenheiten zwischen diesen beiden isomeren Verbindungen liefsen sich vielleicht in der Art erklären, dafs man das gewöhnliche Aethylcyanür durch die Formel $(C_3H_5)'''N$ und Gautier's Cyanverbindung durch die Formel $\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$ ausdrückte. (Privatmittheilung.)"

Die neuen Homologe der Cyanwasserstoffsäure, deren Entdeckung A. W. Hofmann *) vor Kurzem angekündigt hat, scheinen mir, obgleich nach einem verschiedenen Verfahren erhalten, doch mit den von mir angekündigten identisch zu sein. In der That sind der äufserst beschwerliche Geruch, die giftigen Eigenschaften, die Umwandlung zu substituirten Ammoniaken und Ameisensäure bei der Einwirkung von Sauerstoffsäuren sowohl als von Wasserstoffsäuren bei Gegenwart von Wasser, endlich die Eigenschaft, mit Silbercyanür ein Doppelcyanür zu bilden, characteristisch für die

---

*) Compt. rend. vom 26. August 1867; diese Ann. CXLIV, 114.

von mir in der fetten Reihe erhaltenen Verbindungen und für das von Hofmann jetzt beschriebene Phenylcyanür.

Ich will hier nicht specieller auf die Darstellung derselben eingehen. Es genügt mir zu sagen, dafs, wenn man Methyl- oder Aethyljodür (mit wasserfreiem Aether verdünnt oder nicht) mit gut getrocknetem Silbercyanür erhitzt, gegen 100° hin eine sehr lebhafte Reaction eintritt. Bei dem Versuche mit Methyljodür tritt sie selbst schon gegen 60° ein und ist sie schwierig zu mäfsigen. Man erhält auf diese Art Silberjodür und einen in der Hitze fast flüssigen, in der Kälte krystallinischen Körper, welcher ein Jodocyanür von Silber und Methyl oder Aethyl ist.

Diese, mit Aethyljodür dargestellte Doppelverbindung war bereits von E. Meyer *) beobachtet worden. Er hatte sogar diese Verbindung der Destillation unterworfen und eine Flüssigkeit aufgesammelt, welche er für ein Gemische von gewöhnlichem Aethylcyanür und Aethylamin hielt, weil er bei Behandlung derselben mit Säuren Salze dieser Basis erhielt.

Die neuen, von mir durch Destillation des Doppelcyanürs von Silber und Methyl oder Aethyl bei 160° erhaltenen Cyanverbindungen der Alkoholradicale entstehen nicht allein unter den eben angegebenen Umständen. Ich habe mich davon überzeugt, dafs sich auch eine ziemlich grofse Menge derselben bei der Einwirkung des Kaliumcyanürs auf Aethyljodür und selbst bei der Destillation des ätherschwefelsauren Kaliums mit Kaliumcyanür bildet; der so beschwerliche Geruch des gewöhnlichen rohen Cyanürs beruht hauptsächlich auf dem Gehalt an dieser isomeren Verbindung. Und weiter noch habe ich mich auch davon überzeugt, dafs bei der Destillation des Doppelcyanürs von Silber und Aethyl eine

*) Journ. f. pract. Chem. LXVII, 147.

kleine Menge gewöhnlichen, bei 97,5° siedenden Propionitrils gebildet wird.

Ich habe bisher nur die neuen Cyanverbindungen des Methyls und des Aethyls erhalten. Es sind diefs ölige Körper, wenig löslich in Wasser, specifisch leichter als dieses, von unerträglichem lauchartigem Geruch und von einer solchen Wirkung auf den Organismus, dafs der Aufenthalt in Localen, wo man damit arbeitet, unerträglich und sehr gefährlich wird. Das neue Methylcyanür siedet gegen 55°, das Aethylcyanür gegen 79°; die damit isomeren Verbindungen, das Acetonitril und das Propionitril, sieden bei 77° und 97,5°. Nach der Destillation des Silber-Doppelcyanürs scheidet man erst durch Stehenlassen die neuen Cyanüre der Alkoholradicale von einem da gebildeten schwärzlichen Harze, dann durch Erkalten auf — 20° von einem unterhalb 0° krystallinischen Körper, welcher wohl ein polymeres Condensationsproduct der neuen Verbindungen sein könnte.

Die von mir in solcher Weise erhaltenen Cyanüre des Methyls und Aethyls wandeln sich bei Einwirkung einer sehr geringen Menge Säure vollständig, unter Bildung von Ameisensäure, zu Methylamin und Aethylamin um.

Die Theorie mufste dazu führen, die Existenz dieser beiden Klassen von Körpern voraussehen zu lassen. Nehmen wir als specielles Beispiel das Aethylcyanür $Є_3H_5N$. In dem gewöhnlichen Propionitril haben sich der Kohlenstoff des Cyans und der des Aethyls direct vereinigt, das dreiatomige Radical $Є_3H_5$ hat sich gebildet, denn die verschiedenartigsten mächtigsten chemischen Einwirkungen können es nicht auseinander recken. Dieser Körper functionirt wie das Ammoniak, in welchem H_3 durch das dreiatomige Aequivalent $(Є_3H_5)'''$ ersetzt ist; hierauf beruhen die Salze der Nitrile, Chlorwasserstoffsäure-, Bromwasserstoffsäure- u. a. Verbindungen, welche ich beschrieben habe. — Aber man sieht

ein, dafs der Kohlenstoff des Aethyls auch durch Anlöthung mittelst des Stickstoffs in das Molecul eingehen kann, in welchem Falle die spaltenden Einwirkungen die Gruppe NC_2H_5 unberührt lassen, welche wir bis jetzt nur durch die salpetrige Säure auseinander zu bringen wissen; die Formel der neuen isomeren Verbindung wäre also :

$$N'''\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup C'' \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad N^{V}\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup\!\!\!\diagup C^{IV} \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix},$$

in welchem Falle die auf der Aufnahme von Wasser beruhenden Einwirkungen, die des Kali's z. B. oder noch besser die der Chlorwasserstoffsäure, zunächst geben werden :

$$N\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup C \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + H_2O = N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. + CO,$$

und das Kohlenoxyd wird sich, wie man diefs für es weifs, im Entstehungszustand mit dem Wasser zu Ameisensäure vereinigen :

$$CO + H_2O = \left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\}O,$$

so dafs man schliefslich hat :

$$N\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C \end{matrix}\right. + 2\,H_2O = N\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} COH \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Die giftigen Eigenschaften, die Siedepunkte und die Umwandlung zu Ameisensäure und substituirten Ammoniaken bei Einwirkung der Säuren scheinen diese neuen Körper als die wahren Homologe der Cyanwasserstoffsäure zu characterisiren.

Vom Gesichtspunkte der gegenseitigen Sättigung der Elemente aus betrachtet scheinen die neuen Cyanwasserstoffsäure-Aether ihre Analoga in den Cyansäureäthern zu haben. — Die neuen Cyanüre entsprechen den Carbimiden der Alkoholradicale oder den Cyansäure-Aethern von Wurtz, in welchen der Stickstoff die indirecte Vereinigung des Kohlenstoffatoms des Cyans und der Kohlenstoffatome in dem Alkoholradical vermittelt :

$N\begin{cases}\Theta\Theta \\ \Theta_2H_5\end{cases}$	$N\begin{cases}\Theta \\ \Theta_2H_5\end{cases}$
Aethylcarbimid oder cyans. Aethyl von Wurtz	Neues Aethylcyanür.

Beide müssen geben, und geben auch, bei Einwirkung wasserentziehender Agentien die Derivate des Restes $N\begin{cases}- \\ - \\ \Theta_2H_5\end{cases}$. — Im Gegensatze hierzu entsprechen die früher bekannten Cyanüre oder wahren Nitrile den Isocyansäure-Verbindungen von Cloëz, in welchen der Stickstoff nur mit dem Kohlenstoffatom des Cyans direct vereinigt ist :

$N[\Theta(\Theta\Theta_2H_5)]$	$N[\Theta(\Theta_2H_5)]$
Isocyans. Aethyl	Propionitril.

Sie können die ein Alkoholradical enthaltenden substituirten Ammoniake nicht mehr hervorbringen.

Falls (wie ich diefs glaube) die neuen, von mir mittelst der Jodüre der Alkoholradicale und Silbercyanür dargestellten Cyanverbindungen mit denjenigen identisch sind, für welche Hofmann jetzt angegeben hat, dafs sie nach einem anderen Verfahren erhalten werden können, so werden, wie ich hoffe, die im Anfange dieser Mittheilung gegebenen Citate mir mein Recht auf die Priorität der Entdeckung dieser Isomeren der Nitrile aus der fetten Reihe wahren.

Diese Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber die neuen Nitrile der Reihe der fetten Säuren;

von *Demselben* *).

Die Isomeren der Nitrile der Reihe der fetten Säuren, deren Auftreten bei der trockenen Destillation der Doppelsalze ich

*) Compt. rend. LXV, 862.

kennen gelehrt habe, welche dem zuerst 1855 von E. Meyer (Berliner Inaugural-Dissertation : de basibus organicis quae arte gignuntur . . .) als Product der Einwirkung des Silbercyanürs auf Aethyljodür beobachteten analog sind — diese Verbindungen lassen sich in dieser Weise weder im reinen Zustande noch in erheblicher Menge erhalten. Es ist sogar nicht möglich, auf diese Art auch nur Spuren des neuen Methylcyanürs hervorzubringen, wegen des Aufblähens und der tief eingreifenden Veränderung, welche sein Doppelsalz bei dem Erhitzen erleidet.

Ich habe jetzt ein Verfahren, welches neue Nitrile sehr annähernd in der theoretisch sich ergebenden Menge und im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten gestattet.

Man behandelt zu dem Ende, einige Stunden lang bei 130 bis 140^0 in geschlossenem Gefäfse, 2 Mol. Silbercyanür mit 1 Mol. des Jodürs des Alkoholradicals, welcher letzteren Verbindung man $^2/_3$ ihres Volumes an Aether zugesetzt hat. Das so gebildete, kaum grauliche Doppelsalz wird getrocknet und ihm die Hälfte seines Gewichtes an Kaliumcyanür nebst einer kleinen Menge Wasser zugesetzt. Man unterwirft das Ganze der Destillation im Wasserbad; das in Verbindung eingegangene Nitril wird durch das Kaliumcyanür verdrängt, welches unter Wärmeentwickelung das Doppelsalz CyK, CyAg bildet. Man scheidet das Nitril von etwas Wasser, trocknet und rectificirt es; es ist dann fast rein und frei von verschiedenen krystallisirbaren Körpern, namentlich aber von einem schwärzlichen Harze, welches sich in dem durch trockene Destillation erhaltenen ausscheidet, selbst nach sehr zahlreichen Destillationen und sogar noch nach Verlauf von 5 bis 6 Monaten.

Ich habe vergeblich versucht, an der Stelle des Silbercyanürs die Cyanverbindungen des Zinks oder des Quecksilbers anzuwenden; Doppelsalze bilden auch sie, aber bei

der Spaltung derselben erhält man nur eine kleine Menge der schon länger bekannten Nitrile.

Die in solcher Weise erhaltenen neuen Cyanverbindungen — welchen man die Bezeichnung *Formylnitrile* *) geben könnte, die mir Berthelot vorgeschlagen hat und welche die directe Verknüpfung derselben mit den ameisensauren Salzen der Amine mit Alkoholradicalen angiebt, deren Nitrile sie in der That sind — besitzen ganz bestimmte Eigenschaften und Reactionen.

Das *Formomethylnitril* $N\left\{\begin{matrix} \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}\right.$ siedet bei 58 bis 59°. Es ist ein farbloser, dünnflüssiger Körper von abscheulichem Geruche, welcher zugleich an den von Artischocken und von Phosphor erinnert; es bringt einen sehr bitteren Ge-

---

*) Zu dieser Bezeichnung bemerkt Gautier in einer späteren, namentlich das Geschichtliche bezüglich der Entdeckung dieser Verbindungen besprechenden Mittheilung (Compt. rend. LXV, 901) Folgendes : „Die Bezeichnung *Formylnitrile*, welche ich für die neuen Isomeren vorgeschlagen habe, drückt eine sehr wahrscheinliche, aber noch nicht experimental festgestellte Thatsache aus : dafs diese Verbindungen sich aus den ameisensauren Salzen des Methylamins, Aethylamins . . . durch Subtraction von 2 Mol. Wasser ableiten lassen. Jene Bezeichnung giebt nicht die Constitution dieser Verbindungen an, welche ohne Zweifel besser durch die Benennungen *Methylcarbylamin* $N'''\left\{\begin{matrix} \text{C}'' \\ \text{CH}_3 \end{matrix}\right.$, *Aethylcarbylamin* $N'''\left\{\begin{matrix} \text{C}'' \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}\right.$ . . . ausgedrückt wird, welche Benennungen auch den Vortheil haben, besser die basischen Eigenschaften dieser Verbindungen anzudeuten. Ich habe für sie auch die Formeln $N^{v}\left\{\begin{matrix} \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}\right.$, $N^{v}\left\{\begin{matrix} \text{C} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}\right.$ gebraucht, aber die Fünfatomigkeit des Stickstoffs wurde hier nur in der Absicht angegeben, die Fähigkeit dieser Verbindungen, sich mit Säuren zu vereinigen, anzudeuten; denn die Constitution dieser Verbindungen *im freien Zustande* wird besser durch die früher von mir gebrauchten Formeln $N'''\begin{matrix} \nearrow \text{C}'' \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$, $N'''\begin{matrix} \nearrow \text{C}'' \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ausgedrückt.“ *D. R.*

schmack im Halse hervor; auf den Organismus wirkt es im höchsten Grade schädlich ein und verursacht sofort Uebelkeit, Schwindel, Kopfweh und Mattigkeit. Es ist etwas löslich in Wasser und specifisch leichter als dieses.

In der eben angegebenen Weise dargestellt enthält es etwas Methylamin, von welchem es durch Waschen leicht befreit wird; es reagirt alsdann auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier sehr schwach alkalisch und dann tritt die rothe Farbe wieder auf; bei Einwirkung des das Papier befeuchtenden Wassers hat die eine der folgenden Umsetzungen oder haben vielmehr (die Ursache werde ich sogleich angeben) die beiden folgenden Umsetzungen ohne Zweifel statt :

$$N^{v}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}NH_3CH_3\\ CHO\end{matrix}\right\}O\,;$$

$$N^{v}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}NH_4\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O,$$

und da diese Umsetzungen ein neutrales Salz sich bilden lassen, so kommt die saure Reaction des Papiers wieder zum Vorschein.

Das *Formoäthylnitril* $N\left\{\begin{matrix}C\\ C_2H_5\end{matrix}\right.$ wird in derselben Weise wie die vorhergehende Verbindung dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften; es siedet bei 78 bis 79°. Wie die vorhergehende Verbindung reagirt auch es schwach alkalisch.

Die *Formylnitrile* sind wahre Basen, welche sowohl Wasserstoff- als Sauerstoffsäuren augenblicklich neutralisiren. Gut getrocknete Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-... Säuren geben mit ihnen weifse krystallinische Verbindungen. Um diese Salze rein zu erhalten, mufs man die Nitrile beträchtlich erkalten und den Strom der gasförmigen Säure aus einer gewissen Entfernung von ihrer Oberfläche ihnen zutreten lassen.

Es ist schwierig, die schwefelsauren Salze der Formylnitrile im reinen Zustande zu erhalten. Die Einwirkung des Schwefelsäure-Monohydrats ist äufserst heftig; sie scheint einen noch nicht umgewandelten Theil der Körper isomerisch zu verändern.

Das Wasser zersetzt diese verschiedenen Salze; bei dieser Einwirkung wird viel Wärme frei. Es hat mir aber auch geschienen, dafs bei dieser Einwirkung nicht gemäfs der Gleichung :

$$N^{V}\left\{\begin{matrix}C\\ C_2H_5\end{matrix}\right., HCl + 2H_2O = N^{V}\left\{\begin{matrix}H_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right., HCl + \left.\begin{matrix}CHO\\ H\end{matrix}\right\}O$$

ein Gemenge von dem Salz einer Aminbase mit einem Alkoholradical und von Ameisensäure sich bildet, sondern nur wenig Ameisensäure entsteht und zugleich die Derivate der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des gewöhnlichen Nitrils, nämlich Propionsäure und Ammoniumchlorür auftreten. In diesem Falle treten, in Folge der bei der lebhaften Einwirkung statthabenden Temperaturerhöhung, die Alkoholradicale CH_3, C_2H_5 ... vom Stickstoff weg, um sich mit dem Kohlenstoff des Formyls zu vereinigen und die gewöhnlichen Nitrile $N(C.CH_3)'''$, $N(C.C_2H_5)'''$ ... und die Derivate derselben zu bilden; was dieser Beobachtung zur Stütze gereichen würde, das ist die von mir gemachte Wahrnehmung, dafs bei längerem Erhitzen dieser Körper in einem zugeschmolzenen Rohre auf 180° ihr Geruch in den der länger bekannten Nitrile überzugehen beginnt und dafs sich bei wiederholten Destillationen der Siedepunkt der neuen Nitrile zu erhöhen und dem der entsprechenden gewöhnlichen Nitrile zu nähern scheint, welche letzteren dann ein stabileres Gleichgewicht des Moleculs repräsentiren würden.

Wenn wir jetzt bereits zwei Cyanüre des Aethyls und des Methyls kennen, so müssen wir auch zwei Cyanwasserstoffsäuren erhalten können, deren Constitution durch die

Formeln $N(\text{C}H)'''$ und $N\left\{\begin{matrix}\text{C}\\H\end{matrix}\right.$ ausgedrückt wäre; die letztere würde die den Formylnitrilen entsprechende sein. In der Absicht, dieselbe zu erhalten, habe ich Jodwasserstoffsäure im wasserfreien Zustand und in concentrirter Lösung auf Silbercyanür einwirken lassen. Ich habe in dem einen und in dem anderen Falle gewöhnliche Cyanwasserstoffsäure erhalten, welcher man nach diesem Versuche die zunächst vorhergehende Formel beilegen könnte, wenn man sich nicht daran zu erinnern hätte, dafs nach meiner Beobachtung sich bei solchen Reactionen immer Etwas von den gewöhnlichen Nitrilen bildet. Ich habe aufserdem eben gesagt, dafs die neuen Nitrile sich in die schon länger bekannten umzuwandeln scheinen. Bei dem Versuche, über welchen ich jetzt berichte, bleibt in dem Wasser ein Silbersalz gelöst, welches sich unterhalb 100^0 unter Ausscheidung von Silbercyanür und Entwickelung von Cyanwasserstoff zersetzt, und welches vielleicht eine den Doppelcyanüren, welche Alkoholradicale enthalten, entsprechende Verbindung ist. Doch ist mir nicht gelungen, die Cyanwasserstoffsäure mit dem Silbercyanür direct in der Art zu vereinigen, dafs ich beide zusammen auf 100 bis 180^0 erhitzte. Die Doppelsalze CyAg, CyK; CyAg, CyNa wären die Salze dieser silberenthaltenden Wasserstoffsäure.

Die neuen Isomeren der Cyanwasserstoffsäureäther, von welchen ich so eben gesprochen habe, sind nicht die einzigen, welche existiren können. Nehmen wir das Propylcyanür als Beispiel, dessen empirische Formel $N\text{C}_4H_7$ ist. Wir werden zunächst folgende drei in erster Linie stehenden Isomerien haben :

$N^v(\text{C}_4H_7)$	$N^v\left\{\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}_3H_7\end{matrix}\right.$	$N^v\left\{\begin{matrix}\text{C}H\\\text{C}_3H_6\end{matrix}\right.$
Butyronitril	Formopropyl-nitril	Cyanwasserstoffs. Propylen.

Diefs sind Isomerien, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dafs in ihnen der Stickstoff als polyvalenter Hauptkern der Verbindung seine Affinitätseinheiten durch verschiedene polyvalente Radicale gesättigt hat. Aber für jeden dieser Fälle von Isomerie müssen *secundäre Isomerien, deren Grund in den verschiedenen Radicalen selbst liegt,* existiren.

Wie die Theorie diefs anzeigt, giebt es zwei Isomere des Propyls: (CH_3, CH_2, CH_2) und (CH_3, CH, CH_3); es mufs also auch zwei Isomere des Formopropylnitrils geben, welche man erhalten wird, wenn man Silbercyanür auf gewöhnliches Propyljodür oder auf Isopropyljodür (Morkownikow's) einwirken läfst. Dasselbe gilt für das cyanwasserstoffsaure Propylen. Ich habe die dritte der oben zusammengestellten Isomerien in der Art zu realisiren versucht, dafs ich Amylen mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure erhitzte; aber diese beiden Körper wirken unter diesen Umständen nur schwierig auf einander ein. Ich glaube jedoch, dafs man dieses Isomere durch die Einwirkung des Silbercyanürs auf Wurtz' jodwasserstoffsaures Amylen erhalten könnte.

Notiz über Cellulose;

von *W. Henneberg.*

In der vor Kurzem erschienenen, von Prof. v. Fehling bearbeiteten zweiten Abtheilung des III. Bandes von Kolbe's organischer Chemie findet sich bei Cellulose (S. 3) angegeben: „Schulze glaubt die Cellulose aus dem Pflanzengewebe durch 14tägige Maceration mit einer Lösung von 3 Theilen chlorsaurem Kali in 20 Theilen Salpetersäure von

1,16 spec. Gewicht reiner zu erhalten; das Product ist aber chlorhaltig."

So viel ich habe ermitteln können, beruht diese letztere Angabe auf einer von Kraut in seiner Fortsetzung des Gmelin'schen Handbuchs (Organ. Chemie IV, 577) aufgenommenen Privatmittheilung Ritter's.

Nach Versuchen in dem hiesigen Laboratorium von S. Kühn und H. Schultze ist dieselbe indefs nicht begründet (Journ. für Landwirthschaft 1866, 294), wenn man bei der Darstellung der Cellulose das folgende Verfahren einhält, welches im Wesentlichen mit dem von F. Schulze vorgeschriebenen übereinstimmt.

1 Gewichtstheil Trockensubstanz des vorher mit Wasser, Weingeist und Aether extrahirten cellulosehaltigen Materials (Heu- und Stroharten und daraus resultirender Rinderkoth in dem Weender Falle) wird 12 bis 14 Tage lang bei höchstens 15° C. mit $^{8}/_{10}$ Gewichtsth. chlorsauren Kali's und 12 Gewichtsth. Salpetersäure von 1,10 spec. Gewicht im verstöpselten Glase macerirt. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt und wascht zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser aus. Man spült darauf den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digerirt etwa $^{3}/_{4}$ Stunden bei circa 60° C. mit schwacher Ammoniakflüssigkeit (1 Theil käufliches Ammoniak auf 50 Theile Wasser). Die Masse wird danach wieder auf das Filter gebracht, mit kalter Ammoniakflüssigkeit nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und hinterher nach einander mit kaltem und heifsem Wasser, mit Alkohol und Aether vollständig ausgesüfst.

In den so gewonnenen Producten fand man zwar stets noch einen geringen Gehalt an Stickstoff (Reste von Albuminstoffen), dagegen wurde die *Abwesenheit von Chlor* durch mehrere Versuche constatirt.

Vielleicht rührt das abweichende Resultat Ritter's davon her, dafs er die Behandlung mit Ammoniak unterlassen hat; ich halte mich zu dieser Vermuthung berechtigt, weil in der Schulze'schen Vorschrift, wie sie sich in dem Gmelin-Kraut'schen Handbuche reproducirt findet (a. a. O., unmittelbar vor der besagten Privatmittheilung Ritter's), die Digestion mit Ammoniak unerwähnt geblieben ist.

Dafs die Schulze'sche Cellulose in der That reiner ist, als die nach gewöhnlicher Methode — durch successive Digestion mit Säuren und Alkalien u. s. w. — dargestellte, ergiebt sich u. A. auch aus folgenden hiesigen Analysen, wenn man erwägt, dafs die Formel der Cellulose 44,4 pC. Kohlenstoff und 6,2 pC. Wasserstoff verlangt :

	Cellulose nach Schulze		Cellulose nach gewöhnlichem Verfahren	
	pC. C	pC. H	pC. C	pC. H
aus Kleeheu	45,1	6,2	48,0	6,5
„ Wiesenheu	44,3	6,1	45,7	6,5
„ Haferstroh	44,4	6,3	45,7	6,5
„ Kleeheu-Koth I	44,6	6,6	51,3	6,9
„ „ „ II	46,0	6,6	50,0	6,7
„ Wiesenheu-Koth I	45,4	6,4	48,5	6,6
„ „ „ II	45,7	6,4	48,6	6,5
„ „ „ III	45,3	6,0	48,7	6,5
„ Haferstroh-Koth I	45,6	6,7	48,5	6,5
„ „ „ II	44,9	6,6	48,6	6,7.

Landwirthschaftliche Versuchsstation Weende,
Januar 1868.

Ueber den Werth des Fleischextractes für Haushaltungen;

von *J. v. Liebig.*

In dem Berichte der Central-Commission für das agricultur-chemische Versuchswesen (Annalen der Landwirthschaft, 25. Jahrgang, V und VI, S. 231) ist die Frage erörtert worden, ob der Fleischextract in unseren gewöhnlichen Lebensverhältnissen eine gröfsere Verbreitung finden werde, und der Berichterstatter ist zu dem Schlusse gekommen, „dafs für diesen Zweck der Preis des Pfundes Extract höchstens 1 bis 2 Thlr. betragen dürfe; bei einem Preise von 4 Thlr. käme der Teller Bouillon (zu 300 Cubikcentimetern gerechnet) auf etwa 2 Sgr. zu stehen, und mit $^1/_4$ Pfd. Fleisch im Preise von 1 bis $1^1/_2$ Sgr. würde man sicherlich eine eben so kräftige Brühe herstellen können und hätte dann das Fleisch noch obendrein."

Soweit der Bericht die wissenschaftliche Frage berührt, ist er vortrefflich abgefafst; aber es scheint, dafs dem Berichterstatter zur Beurtheilung der praktischen Bedeutung des Fleischextractes die erforderlichen Thatsachen gefehlt haben, und so glaube ich denn durch die Ergänzung derselben manchen Personen, die sich für diesen Gegenstand interessiren, einen Dienst zu leisten.

Es scheint zunächst selbstverständlich, dafs man zwei Fleischbrühen, die eine aus frischem Fleisch, die andere aus Fleischextract (welcher bekanntlich nichts anderes ist, als zur Honigconsistenz abgedampfte Fleischbrühe) bereitet, nicht vergleichen könne, wenn beide einen ungleichen Gehalt an extractiven Fleischbestandtheilen enthalten.

Eine Lösung von Fleischextract in Wasser hat stets einen anderen Geschmack, als die in einer Haushaltung be-

reitete Fleischbrühe, weil in der letzteren gewisse Stoffe an dem Geschmacke Theil nehmen, die in der reinen Fleischextractlösung fehlen; auf den Geschmack der Fleischbrühe in unseren Haushaltungen wirken wesentlich die Suppengemüse ein, welche zugesetzt werden (gelbe Rüben, Sellerie, Lauch, weifse Rüben, Weifskraut, geröstete Zwiebeln u. s. w.), und die der Brühe gewisse Eigenthümlichkeiten geben; dazu kommt nun noch das Fett, namentlich das Fett der Knochen, die man mitkocht, sowie das Salz, welche beide für den Geschmack des Ganzen bestimmend sind.

Weder der Fleischextract für sich, noch Knochen mit Suppengemüse gekocht, geben bei gleichem Salzgehalte eine Fleischbrühe für Haushaltungen; Fleischextract, Fett und Suppengemüse müssen beisammen sein, um unserm gewohnten Geschmack zu entsprechen.

Bei den Vergleichungen des amerikanischen Fleischextractes mit Fleischbrühe, welche die verschiedenen Versuchsstations-Chemiker angestellt haben, ist versäumt worden, eine Fleischbrühe von einem bestimmten Gehalt an extractiven Fleischbestandtheilen zum Ausgangspunkt für die Beurtheilung des Geschmackes u. s. w. zu nehmen, und es schien mir zunächst, um eine bessere Basis zu gewinnen, wichtig zu sein, den Gehalt der Fleischbrühe, sowie sie in meiner Haushaltung bereitet wird, an Fleischextract durch Versuche zu bestimmen.

Die Vorgänge beim Sieden des Fleisches mit Wasser sind allgemein bekannt; das Fleisch schrumpft bedeutend ein und verliert hierbei 15 bis 26 pC. von seinem Gewichte. Dieser Gewichtsverlust ist zum grofsen Theile Wasser, welches aus der Fleischfaser bei ihrer Gerinnung austritt, und welches eine entsprechende Menge von den extractiven Bestandtheilen des Fleisches mit sich nimmt. Bei mehrstündigem Kochen löst sich das feine Bindegewebe des Fleisches,

später das Fettgewebe zu Leim auf und nach fortgesetztem Kochen zerfällt ein Stück Fleisch zu grobfaserigen Stücken. Je länger das Fleisch gesotten wird, desto ärmer wird der Fleischrückstand an löslichen und extractiven Bestandtheilen, welche in die Brühe übergehen.

Die wesentlichen Bestandtheile der Fleischbrühe sind: 1) Fleischextract, 2) Leim, welcher durch längeres Kochen entsteht, und 3) Fett.

Je dünner das Fleischstück ist, desto mehr Oberfläche bietet es dem einwirkenden siedenden Wasser dar; bei gleichem Verhältnifs von Fleisch und Wasser und gleicher Dauer des Siedens ist die aus einem kleinen Stück Fleisch bereitete Brühe reicher an Fleischextract, als die von einem dickeren Fleischstück. Der amerikanische Fleischextract wird bekanntlich aus Rindfleisch (von Thieren über 3½ Jahren) dargestellt. Da das reine Muskelfleisch den meisten Extract giebt und das beste Fleisch in Fray Bentos in Uruguay keinen höheren Werth hat, als das schlechteste, so nimmt man dort zur Extractbereitung nur das beste Fleisch. Der Fleischextract der Apotheker wird nach der Vorschrift der deutschen Pharmacopöen ausschliefslich aus Kuhfleisch bereitet, und zur Darstellung des Extractum Carnis germanicum wählen die Fabrikanten des niedrigeren Preises wegen das Fleisch von Kühen und Ochsen vom Kreuze (Hals), der Bauchschlampe (Weiche) oder vom Wadschenkel (der Füfse). In Fray Bentos wird das Fleisch durch eine Schneidemaschine feingehackt, wie etwa Wurstfüllsel, sodann mit der entsprechenden Wassermenge vertheilt, zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten. Bei der feinen Zertheilung der Fleischfaser geht die Ausziehung der löslichen Bestandtheile so rasch vor sich, dafs auch das feinste Bindegewebe nicht angegriffen oder aufgelöst wird.

Die erhaltene Fleischbrühe ist frei von Leim, das oben

aufschwimmende Fett wird sorgfältig abgesondert, und die klare, schwach gelblich gefärbte Brühe mit grofser Vorsicht zur Extractconsistenz abgedampft; die Hauptschwierigkeit der Darstellung im Grofsen liegt in der letzteren Operation.

Im besten Fall erhält man aus 30 bis 32 Pfd. Muskelfleisch (oder mit $^1/_4$ Knochenzugabe aus 40 Pfd. Fleisch vom Fleischladen) ein Pfund Extract; beim längeren Kochen des feingehackten Fleisches mit Wasser erhält man natürlich mehr Extract, allein das Mehrgewicht rührt in diesem Falle von Leim her, der sich aus dem Binde- und Fettgewebe bildet. Für die Ernährung hat der Leim, wie man weifs, keinen oder kaum einen Werth. In den Sommermonaten erhält man in Fray Bentos 1 Pfd. Extract aus 34 Pfd. Fleisch.

In den folgenden Versuchen ist bei der Bestimmung des Fleischextractes in der Fleischbrühe die mittlere Zusammensetzung des jetzt im Handel vorkommenden Fray Bentos-Extractes zu Grunde gelegt, welcher 18 pC. Wasser und 60 pC. an in Weingeist von 80 pC. löslichen Bestandtheilen enthält.

Versuch I. — Es wurde ein schmales Stück Fleisch vom Fleischladen, mit der Knochenzugabe 1 Pfund wiegend, mit $1^1/_2$ Liter Wasser 3 Stunden lang ohne Salzzusatz gekocht. Das verdampfte Wasser wurde ersetzt, so dafs die erhaltene Fleischbrühe genau $1^1/_2$ Liter ausmachte. Das Verhältnifs von Fleisch und Wasser war das in meiner Haushaltung übliche.

Die von Fett befreite Brühe hinterliefs pr. Liter 7,699 Grm. bei 100° getrocknetem Rückstand, welcher 62,6 pC. in Weingeist von 80 pC. löslichen Bestandtheilen enthielt; hieraus berechnet sich im Liter dieser Fleischbrühe 8,55 Grm. amerikanischen Extracts.

Versuch II. — Ein Stück Fleisch mit Knochenzugabe von 2500 Grm. Gewicht (5 Zollpfunde) wurde in derselben

Weise mit 7½ Liter Wasser 3 Stunden lang im Sieden erhalten. Nach der Ergänzung des verdampften Wassers hatte man 7½ Liter Fleischbrühe, welche pr. Liter 5,64 Grm. bei 100° getrockneten Extract gab, im Ganzen hatte das Wasser aus den 5 Pfund Fleisch 42,3 Grm. trockenen Extract ausgezogen, von welchem 32,486 Grm. in Weingeist von 80 pC. löslich waren; entsprechend mithin im Ganzen 54,14 Grm., im Liter 7,2 Grm. amerikanischen Extracts.

Ein gewöhnlicher Suppenteller voll Suppe fafst etwa 300 Cubikcentimeter; bis zum inneren Rande voll 350 Cubikcentimeter, welche 16 bis 18 Löffel voll ausmachen; rechnet man 1 Teller von 300 Cubikcentimeter zu einer Portion Suppe, so enthält mithin die Portion nach

Versuch I. 2,565 Grm. Fleischextract,
Versuch II. 2,16 „ „

Da nun das englische Pfund 453,6 Grm. wiegt, so berechnet sich hieraus, dafs man mit einem Pfunde amerikanischen Fleischextracts

nach dem Versuch I. 179 Portionen
nach dem Versuch II. 210 „

Fleischbrühe von der Beschaffenheit wie in unseren Haushaltungen darstellen kann.

Nach dem gegenwärtigen Detailpreise des Pfundes Fleischextract (3 Thlr. 25 Sgr. = fl. 6. 45) berechnet sich mithin die Portion Suppe von der Stärke wie in dem Versuch I. zu 7,7 Pfennige = 2¼ kr., von der Stärke wie im Versuch II. zu 6,6 Pfennige = 2 kr. Um 179 Portionen einer solchen Fleischbrühe aus Fleisch darzustellen, würde man 39,7 Pfd. Fleisch und für 210 Portionen (nach dem zweiten Versuch) 42 Pfd. Fleisch nöthig haben, und dieses Fleisch drei Stunden lang in fortdauerndem Sieden erhalten müssen.

Ich habe von Militärpersonen, welche den Feldzug im Jahre 1866 mitgemacht haben, gehört, dafs die Darstellung

einer solchen Suppe im Felde so gut wie unmöglich sei; der Soldat könne nicht mehrere Stunden zum Abkochen verwenden, das Fleisch bleibe meistens halbgar, bei grofsen Stücken im Innern blutig und sei nur zu einem kleinen Theile geniefsbar; auf eine gute Fleischsuppe, wenn er sie haben könne, lege der Soldat einen hohen Werth, weil sie mit dem Brode das Bedürfnifs seines Körpers befriedige.

Ganz in Uebereinstimmung damit äufsert sich Dr. L. Boudens: „La Soupe fait le Soldat.“ (Siehe : Une mission médicale dans la Crimée. Revue des deux Mondes, Tom. VII, 1857.)

Es läfst sich, wie ich glaube, mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, dafs die Bestandtheile der Fleischbrühe, welche der Fleischextract enthält, den Nährwerth des Brodes ergänzen, so dafs beide zusammen ein vollständigeres Nahrungsmittel darstellen, als wie das Brod an sich ist; dafs in Fällen, wo die Zeit das Abkochen nicht gestattet, der Fleischextract mit Brod das einzige Ersatzmittel des Fleisches ist, was man besitzt, bedarf keiner weiteren Beweisführung.

Die Beobachtungen von Pettenkofer und Voit scheinen darzuthun, dafs der Fleischextract im Felde beim Mangel an jeder andern Nahrung ein höchst schätzbares Mittel abgiebt, um den Hunger erträglicher zu machen und die Mannschaft bewegungsfähig zu erhalten; in ihren Versuchen über den Umsatz beim Hungern und bei Arbeit bekam das Individuum im Respirationsapparate (ein Mann von 70 Kilogrm. Gewicht) in 36 Stunden aufser Wasser, Salz und im Ganzen 12 bis 13,8 Grm. (nicht ganz 1 Loth auf zweimal) Fleischextract, Nichts zu essen, und obwohl sein Körpergewicht um 640 bis 680 Grm. abgenommen hatte, so war — wie die Herren Pettenkofer und Voit bemerken — „sein Befinden während der 36stündigen Nahrungsentziehung ein völlig normales, und es hätte wohl, nach Versicherung des

Hungernden, ein noch längeres Fasten ertragen werden können." (Untersuchungen über den Stoffverbrauch des normalen Menschen von Dr. v. Pettenkofer und Dr. Voit. Zeitschrift für Biologie 1866.)

In den Analysen des Fleischextractes von den verschiedenen Agriculturchemikern bemerkt man eine bedeutende Abweichung in dem Aschengehalte, welche nicht, wie man glauben könnte, von einer Ungenauigkeit in den Aschenbestimmungen herrührt, denn ich habe sie selbst in den Analysen des Extractes, die in meinem Laboratorium regelmäfsig von jeder Sendung gemacht werden, ebenfalls wahrgenommen. Der Grund liegt darin, dafs der Extract, wenn er auf Segelschiffen versandt unter den Tropen längere Zeit unterwegs bleibt, flüssig wird und beim langsamen Erkalten ziemlich grofse Krystalle von saurem phosphorsaurem Kali absetzt; daher kommt es denn, dafs eine Probe Extract, von dem oberen Theil genommen, weniger Asche giebt, als vom Boden der Büchse. Dieser Ungleichheit ist jetzt vorgebeugt. Die Sendungen vom Juli an habe ich in ihrer Mischung ganz gleichförmig gefunden, und der Extract enthält jetzt durchschnittlich 18 pC. Phosphate.

Zum Schlufs will ich eine Vorschrift zu einer Suppe mittheilen, die in meiner Haushaltung eingeführt ist und den vollen Beifall meiner Gäste gefunden hat.

Man nimmt zwei Quart preufs. (= 2,290 Liter) Wasser, setzt $^{1}/_{2}$ Pfd. grob zerschlagene Knochen (am Besten von Wirbeln oder Schenkelkopfknochen), oder statt der Knochen, welche frisch vom Metzger genommen eben so viel wie das Fleisch kosten, zwei Loth Ochsenmark zu, ferner die Suppengemüse, die man gerade zur Hand hat (ein Stück gelbe Rübe, weifse Rübe, Lauch, Sellerie, Zwiebel, ein paar Weifskohlblätter u. s. w.) und kocht bis zum Weichwerden der Gemüse, wozu etwas über eine Stunde genügt; man

nimmt alsdann die Knochen aus dem Kochgefäfse heraus und setzt 20 Grm. ($1^1/_4$ Loth Zollgewicht) amerikanischen Fleischextracts und die nöthige Menge Salz hinzu; damit ist die Suppe für sieben Personen fertig; das Fleisch, welches sonst dazu dient, hat man als Braten obenein. Niemand von allen, die diese Suppe gekostet haben, ist im Stande gewesen herauszusckmecken, dafs diese Suppe aus Fleischextract und nicht aus frischem Fleische bereitet war. Man mufs sich ganz besonders vor einem gröfseren Zusatz von Fleischextract hüten und sich genau an die Vorschrift halten, indem sonst die Suppe einen strengen Geschmack erhält, der minder angenehm ist.

Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure;

von Dr. *E. Drechsel*,

mitgetheilt von *H. Kolbe* *).

Seit sieben Jahren, wo es Dr. R. Schmitt und mir gelang, die Kohlensäure in Ameisensäure umzuwandeln, sind in meinem Laboratorium fast ununterbrochen mannigfache Versuche angestellt, die Kohlensäure auch zu Oxalsäure zu reduciren. Alle jene Versuche, bei deren Mehrzahl eine Reduction mittelst nascirenden Wasserstoffs unter vielfach abgeänderten Verhältnissen erstrebt wurde, sind erfolglos geblieben. Ich habe gleichwohl die Hoffnung nicht aufgegeben, dafs es gelingen werde, jenes Problem zu lösen, und deshalb neuerdings meinen Assistenten, Dr. Drechsel, veranlafst, eine neue Reihe von Versuchen zu beginnen.

*) Aus der Sitzung der k. Academie d. Wissenschaften in München vom 1. Februar 1868.

Es ist demselben gelungen, durch ein sehr einfaches Verfahren die unmittelbare Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure ohne Bildung anderer Producte zu bewirken, und zwar auf folgende Weise.

Man leitet in ein Kölbchen, worin sich reines, von der Rinde befreites Natrium mit frisch ausgeglühtem trockenem Quarzsand befindet, einen raschen Strom Kohlensäure, und erhitzt auf einem Sandbade bis etwa zur Siedetemperatur des Quecksilbers. Das geschmolzene Natrium bildet beim Umrühren mittelst eines gebogenen Glasstabes mit dem Sande Anfangs einen silberglänzenden halbflüssigen Brei. Wenn die Reaction beginnt, läuft es purpurroth an und nach einigen Stunden ist das Ganze in eine dunkele pulverige Masse umgewandelt, die nur noch an einzelnen Stellen Metallglanz zeigt. Man mufs sich besonders gegen Ende der Operation hüten, zu stark zu erhitzen, weil sonst das Product unter Verglimmen zerstört wird.

Die erkaltete Masse wird auf flache Teller ausgebreitet, damit sich das überschüssige Natrium langsam oxydirt, dann mit Wasser ausgezogen, mit Essigsäure übersättigt, und aus dem Filtrat die Oxalsäure mit Chlorcalcium gefällt. Der Niederschlag ist meist bräunlich gefärbt. Durch Auflösen in Salzsäure und Neutralisiren der heifs filtrirten Lösung mit Ammoniak gewinnt man das Salz als schneeweifses Pulver.

Mittelst 60 Grm. Natrium wurden auf diese Weise 6 Grm. reiner oxalsaurer Kalk gewonnen.

Dr. Drechsel hat durch die Analyse constatirt, dafs es wirklich oxalsaurer Kalk ist, und aufserdem die Oxalsäure selbst daraus dargestellt.

Derselbe hat nachträglich gefunden, dafs zweiprocentiges Kaliumamalgam im Kohlensäurestrom bis zum Sieden des Quecksilbers erhitzt die Kohlensäure rasch absorbirt und eine reiche Ausbeute an oxalsaurem Kali giebt.

Leipzig, den 25. Januar 1868.

Neue künstliche Bildung von Harnstoff.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Kolbe an J. L.)

Von der Vorstellung ausgehend, dafs der Harnstoff das Amid der Carbaminsäure sei, $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)H_2N \\ H_2\end{matrix}\right\} N$, veranlafste ich einen meiner Schüler, Herrn Basarow, Versuche in dieser Richtung anzustellen, und es ist ihm gelungen, durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak sowohl als von dem gewöhnlichen Sesquicarbonat in verschlossenen Röhren auf 140° einen Theil des Salzes in Harnstoff überzuführen. Die Ausbeute aus dem Sesquicarbonate war noch beträchtlicher, als die aus dem ersteren Salze. Ich bemerke dabei, dafs man das Sesquicarbonat als aus Bicarbonat und carbaminsaurem Ammoniak bestehend ansehen kann :

$$2\,CO_2,\ AmO + HO + CO_2,\ NH_3.$$

Bildung von Glycocoll aus Harnsäure;
von *A. Strecker.*

(Briefliche Mittheilung.)

Schon vor mehreren Jahren habe ich *), durch theoretische Speculationen geleitet, als nähere Bestandtheile der Harnsäure *Glycolyl*, Carbonyl und Cyan in Verbindung mit den Resten des Ammoniaks und Wassers angenommen. Da das Glycocoll theilweise dieselben Radicale enthält und durch Säuren nicht oder nur sehr schwierig angegriffen wird, so konnte ich erwarten, dafs durch Einwirkung von Säuren in der Wärme aus der Harnsäure Glycocoll gebildet werde. Diese Voraussetzung hat sich auch vollkommen bestätigt.

Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Glasröhre Harn-

*) Strecker's Lehrbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., 1863, S. 649.

säure mit kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf 160 bis 170°, so löst sie sich vollständig auf und beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle von Jodammonium aus (im Falle Jodwasserstoffsäure angewendet wurde). Beim vorsichtigen Oeffnen der stark abgekühlten Röhre entweicht mit Heftigkeit ein Strom von Kohlensäure; die Lösung des Rückstandes in Wasser entwickelt beim Kochen mit Bleioxydhydrat reichlich Ammoniak, und das Filtrat scheidet nach dem Ausfällen des gelösten Blei's mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten farblose Krystalle ab. Diese stimmen in der Form mit denen des Glycocolls überein; sie sind hart, von süfsem Geschmack, in Weingeist unlöslich. Die Analyse ergab folgende mit der des Glycocolls übereinstimmende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
$Ꞓ_2$	32,0	32,2
H_5	6,7	6,9
N	18,7	19,1
$Θ_2$	—	—

Durch Kochen mit Kupferoxyd löste sich dieses auf und die Lösung schied beim Erkalten hellblaue feine Nadeln aus, die bei 100 bis 120° 7,95 pC. Wasser verloren und nach dem Trocknen beim Verbrennen 37,4 pC. Kupferoxyd hinterliefsen. Diefs stimmt mit dem Glycocollkupfer $Ꞓ_2H_4CuNΘ_2 + {}^1/_2\, H_2Θ$ überein, welches 7,85 pC. Wasser und 37,5 pC. Kupferoxyd im trockenen Zustand enthält.

Die Zersetzung der Harnsäure erklärt sich leicht nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{Ꞓ_5H_4N_4Θ_3} + 5\,H_2Θ = \underset{\text{Glycocoll}}{Ꞓ_2H_5NΘ_2} + 3\,ꞒΘ_2 + 3\,NH_3.$$

Kohlensäure und Ammoniak treten hierbei in demselben Verhältnifs, wie bei der Zersetzung der Cyansäure oder Cyanursäure auf, und ähnlich wie man die Hippursäure als eine Verbindung ihrer Spaltungsproducte, nämlich von Benzoësäure mit Glycocoll, betrachten kann, könnte man auch

die Harnsäure als eine durch Zusammentreten von Glycocoll und Cyansäure oder Cyanursäure entstandene Verbindung betrachten. Jedenfalls sind die chemischen Beziehungen von Harnsäure und Hippursäure, den beiden characteristischen Bestandtheilen des Harns der Fleisch- und Pflanzenfresser, weit inniger, als man es seither annahm.

Versucht man nach der neueren Formulirung die Constitution der Harnsäure auszudrücken, so könnte man ihr etwa folgenden Ausdruck geben :

$$\mathrm{C_2H_2O} < \begin{matrix} \mathrm{NH - CO} \\ \mathrm{NH - CO} \end{matrix} > \mathrm{NCy},$$

oder auch

$$\mathrm{C_2H_2O} < \begin{matrix} \mathrm{CO - NH} \\ \mathrm{NH - CO} \end{matrix} > \mathrm{NCy},$$

wonach sie als geschlossene Kette sich darstellt. Letztere Formel würde zugleich den Uebergang der Harnsäure in Alloxan gut erklären, indem das Glycolyl in Oxalyl übergeht und mit CO verbunden das Mesoxalyl bildet. Die Constitutionsformel des Alloxans wäre hiernach :

$$\begin{matrix} \mathrm{CO - NH} & \searrow & \\ | & & \\ \mathrm{CO} & & \mathrm{CO}. \\ | & & \\ \mathrm{CO - NH} & \nearrow & \end{matrix}$$

Ich unterlasse es jedoch, hierauf weitere Speculationen zu bauen, da mir das Fundament noch zu unsicher erscheint.

Tübingen, 20. Februar 1868.

Berichtigungen zu Bd. CXLV.

S. 214, Z. 3 v. u. *lies* Triglycolamidsäureäther *statt* Triglycolaminsäureäther.

S. 214, Z. 2 v. u. *lies* Triglycolamidsäuretriamid *statt* Triglycolaminsäuretriamid.

S. 223, Z. 5 v. o. *lies* Silber *statt* Wasserstoff.

S. 225, Z. 6 v. o. *lies* flüchtige *statt* flüssige.

S. 231, Z. 16 v. u. *lies* äthyldiglycolamidsauren *statt* äthylglycolamidsauren.

Ausgegeben den 11. April 1868.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVI. Bandes zweites Heft.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Zürich.

I. Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen;

von *Johannes Wislicenus.*

---

10. *Ueber einige schwefelhaltige Derivate der Chloressigsäure.*

Wenn auch gegenwärtig wohl die Mehrzahl der Chemiker die gleichzeitige Alkoholnatur der sogenannten Oxysäuren anerkennt und deshalb neue Studien zur Beibringung vermehrter Beweise für diese Anschauung das Interesse nur noch in untergeordneterem Grade in Anspruch nehmen können, so bleibt dennoch eine möglichst eingehende Durchführung der Analogie zwischen Oxysäuren und Alkoholen immerhin wünschenswerth. Die nachfolgenden Untersuchungen sind das Ergebnifs des Bestrebens, eine der darin noch vorhandenen Lücken auszufüllen, und wurden in kurzen Auszügen schon früher, zunächst der chemischen Section der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft auf ihrer Versammlung in Zürich im Jahre 1864, später in der Zeitschrift für Chemie (1865, 621) mitgetheilt. Die ursprüngliche Absicht, dieselben auch noch auf die Milchsäure und Aepfelsäure aus-

zudehnen, habe ich gegenwärtig aufgegeben, da etwas wesentlich Neues dabei doch wohl kaum hätte zu Tag gefördert werden können und mich andere Gegenstände beschäftigen.

a) *Die „Monosulfoglycolsäure“ von Carius als Mercaptan.* — Durch die Einwirkung von Chloressigsäure auf Kaliumsulfhydrat stellte Carius *) die von ihm „Monosulfoglycolsäure“ genannte neue Verbindung dar und wies nach, dafs dieselbe durch Oxydation vermittelst Salpetersäure in Essig-Schwefelsäure übergeführt wird. Noch entschiedener als durch die Art der Entstehung tritt durch diese Reaction die „Monosulfoglycolsäure“ in völlige Analogie zu den Mercaptanen, welche durch das gleiche Oxydationsmittel mit Leichtigkeit in die sogenannten ätherschwefligen Säuren umgewandelt werden.

$$C_2H_5.SH + O_3 = C_2H_5.SO_2.OH$$

$$\begin{cases} CH_2.SH \\ CO.OH \end{cases} + O_3 = \begin{cases} CH_2.SO_2.OH \\ CO.OH \end{cases}.$$

Es liegt die Vermuthung nahe, dafs die Carius'sche Säure sich auch gegen Metallsalze den Mercaptanen ähnlich verhalten, d. h. den Wasserstoff des Hydrothionyls gegen gewisse schwere Metalle leicht auswechseln mufs. Schon die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche zeigten das wirkliche Vorhandensein dieser Analogie, indem die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes der „Monosulfoglycolsäure“ — oder, wie ich sie zur Vermeidung von Mifsverständnissen bei der in der Nomenclatur schwefelhaltiger organischer Stoffe herrschenden Verwirrung zu nennen vorschlage, der *Mercaptoglycolsäure* — beim Vermischen mit alkoholischen Lösungen von Blei- und Quecksilberacetat Niederschläge fallen läfst, welche neben Kalium gleichzeitig das betreffende schwere Metall enthalten, während aufserdem freie Säure entsteht.

---

*) Diese Annalen CXXIV, 43.

Diese Verbindungen eignen sich jedoch nicht recht zur Analyse, da sie schwierig in reinem Zustande darstellbar sind, indem neben der Ersetzung des Hydrothionylwasserstoffs auch noch eine Vertretung des Kaliums durch das schwere Metall in gewisser Ausdehnung stattfindet. Ich habe mich auch nicht weiter bemüht, die der Darstellung reiner Verbindungen entgegenstehenden Schwierigkeiten zu überwinden, sondern bin sofort zur Anwendung des, einfachere Verhältnisse versprechenden Aethyläthers der Mercaptoglycolsäure übergegangen.

Der von Carius zur Darstellung dieses Aethers angegebene Weg ist wenig geeignet, gröfsere Mengen desselben zu gewinnen, denn er verbindet mit dem Nachtheil der Langwierigkeit gleichzeitig den sehr geringer Ausbeute. Ich habe mich durch öftere Wiederholung des Verfahrens unter strenger Einhaltung aller von Carius angegebenen Vorsichtsmafsregeln davon überzeugt, dafs bei der Einwirkung von Kaliumchloracetat auf Kaliumsulfhydrat stets nur geringe Mengen des Salzes der Mercaptoglycolsäure entstehen, da der Procefs für weitaus die gröfseren Mengen der auf einander wirkenden Stoffe über diese Stufe hinausgeht und vorwiegend das Kaliumsalz der später zu besprechenden *Sulfidiglycolsäure* liefert. Ich versuchte daher, und zwar im Ganzen mit besserem Erfolge, die directe Darstellung des Mercaptoglycolsäureäthers aus Aethylchloracetat und Kaliumsulfhydrat. Auch hier indessen kann die Reaction durchaus nie vollständig bei den erzielten Producten aufgehalten werden.

Zu einem Gemische von einem Molecul Chloressigäther mit Alkohol wurde nach und nach unter Umschütteln eine gesättigte alkoholische Lösung von einem Molecul Kaliumsulfhydrat hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmte sich dabei beträchtlich, entwickelte Schwefelwasserstoff und schied Chlorkalium ab. Nach vollständiger Mengung beider Lösun-

gen wurde die bald erkaltende Flüssigkeit Behufs Vollendung der Reaction noch einige Zeit lang mit aufwärts gerichtetem Kühler gekocht und darauf in Wasser gegossen. Während sich das Chlorkalium löste, schied sich sofort ein gelbliches, stinkendes Oel in grofser Menge aus, wurde mechanisch von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und einige Male mit Wasser gewaschen. Es besteht wesentlich aus einem Gemische der Aether der Mercaptoglycolsäure und Sulfidiglycolsäure mit geringen Mengen unveränderten Aethylchloracetats. Bei wiederholter Ausführung zeigte sich weitaus in den meisten Fällen nicht der verlangte, sondern der zweite Körper in überwiegender Menge, so dafs ich besondere Versuche zur Aufhellung der betreffenden Reactionen anstellte, über welche weiter unten berichtet werden wird.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Oeles mit einer eben solchen von Quecksilberdichlorür, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich beim Umschütteln Anfangs wieder löst, bei reichlichem Zusatze der Sublimatlösung aber stationär wird. Derselbe ist bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff rein weifs. Die nach völliger Ausfällung abfiltrirte Lösung läfst auf reichlichen Wasserzusatz wiederum gelbliches Oel fallen, welches keinen Mercaptoglylcolsäureäther mehr enthält.

Von vornherein bedeutend reiner erhält man den Quecksilberniederschlag, wenn das ursprüngliche Oel nicht direct mit Sublimatlösung gefällt, sondern vorher einer fractionirten Destillation unterworfen wird. Anfangs geht dabei etwas Alkohol mit Schwefelwasserstoff über, bald aber steigt das Thermometer auf etwa 140°. Zwischen dieser Temperatur und 160° destillirt ein wasserklares Liquidum von eigenthümlichem, an Mercaptan erinnerndem Geruche. Später geht das Thermometer schnell über 250° hinauf. Die Fraction 140 bis 160° liefert nun, in Alkohol gelöst, bei genügendem

Sublimatzusatz den Quecksilberniederschlag in blendender Weifse. Sie enthält fast die ganze Menge des Mercaptoglycolsäureäthers und den geringen Antheil unzersetzten Chloressigsäureäthers *).

Im Anfange voluminös und flockig, sinkt der Niederschlag nach einiger Zeit zu einer dichten krystallinischen Masse zusammen, welche sich nicht in reinem Wasser, leicht in mäfsig concentrirter warmer Salzsäure, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol löst und aus letzterem beim Abkühlen in farblosen platten Nadeln von lebhaftem Seidenglanze abgeschieden wird. Dieselben schmelzen unter 100^0, daher auch beim Uebergiefsen mit kochendem Wasser, zu einer zähflüssigen Masse, doch nicht ohne Zersetzung, welche sich durch schnell zunehmende Trübung documentirt. Der Schmelzpunkt liefs sich daher nicht genau ermitteln.

Die Analyse der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung ergab folgende Zahlen :

I. 0,2262 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat unter Condensation des Quecksilbers im vorderen Theile des Verbrennungsrohres 0,0385 Wasser und 0,1106 Kohlensäure.

II. 0,1870 Grm. gaben ebenso 0,0318 Wasser und 0,0914 Kohlensäure.

III. 0,3151 Grm., nach Carius im zugeschmolzenen Glasrohre mit Salpetersäure und Silbernitrat bei 180^0 völlig oxydirt, gaben 0,1053 Grm. Chlorsilber neben 0,0168 reducirten Silbers aus dem am Filter adhärirenden Chlorsilber, und ferner 0,2013 Baryumsulfat.

IV. 0,2495 Grm., durch Salpetersäure oxydirt und nach dem Verdunsten und Uebersättigen mit reiner Soda getrocknet und geschmolzen, lieferten 0,1570 Baryumsulfat.

---

*) Vgl. Heintz (diese Annalen CXXXVI, 242), welcher den Aether der Mercaptoglycolsäure ebenfalls unzersetzt destillirbar fand und für ihn den Siedepunkt 156 bis 158^0 angiebt.

V. 0,1955 Grm. wurden in starker Salzsäure gelöst, mit so viel luftfreiem Wasser verdünnt, dafs eine entstandene Trübung eben noch verschwand, und aus der Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde auf getrocknetem und gewogenem Filter schnell gesammelt und ergab nach dem Trocknen ein Gewicht von 0,1278 Grm.

VI. 0,2432 Grm. lieferten, ebenso behandelt, 0,1583 Schwefelquecksilber.

VII. 0,2902 Grm. gaben 0,1906 HgS.

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich die Formel $C_4H_7HgClSO_2$:

	Berechnet		Gefunden							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C_4	48	13,54	13,34	13,33	—	—	—	—	—	13,34
H_7	7	1,97	1,89	1,89	—	—	—	—	—	1,89
Hg	200	56,42	—	—	—	—	56,35	56,11	56,62	56,36
Cl	35,5	10,01	—	—	10,02	—	—	—	—	10,02
S	32	9,03	—	—	8,77	8,64	—	—	—	8,71
O_2	32	9,03	—	—	—	—	—	—	—	—
	354,5	100,00.								

Dieser Körper entspricht also nach Entstehung und Schwerlöslichkeit der von Debus *) durch Fällung von Mercaptan durch alkoholische Sublimatlösung dargestellten Verbindung :

$$C_2H_5 . S(HgCl),$$

er ist der *Chlorhydrargo-Mercaptoglycolsäureäthyläther* :

$$\begin{cases} CH_2 . S(H\overset{''}{g}Cl) \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases}$$

und entsteht nach der Gleichung :

$$\begin{cases} CH_2 . SH \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} + HgCl_2 = \begin{cases} CH_2 . S(HgCl) \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} + HCl.$$

Dafs bei seiner Bildung in der That Salzsäure frei wird, zeigt sich an der stark sauren Reaction, welche die Flüssigkeit annimmt.

*) Diese Annalen LXXII, 19.

Wie oben erwähnt wurde, verschwindet bei langsamem Zusatze von alkoholischer Sublimatlösung zu dem Mercaptoglycolsäureäther die Fällung Anfangs regelmäfsig beim Umschütteln. Es geschieht diefs in Folge gegenseitiger Umsetzung der unlöslichen Quecksilberverbindung mit noch unverändertem Aether, indem durch Wiederholung der Substitution seines Hydrothionyls durch die zweite Valenz des Quecksilberatomes und neues Freiwerden von Salzsäure die dem Quecksilberdimercaptid :

$$\begin{matrix} C_2H_5 . S \\ C_2H_5 . S \end{matrix} \!\!>\! Hg$$

entsprechende Verbindung entsteht :

$$\left\{\begin{matrix} CH_2 . S(HgCl) \\ CO . O\,C_2H_5 \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} CO . O(C_2H_5) \\ CH_2 . SH \end{matrix}\right. = \begin{matrix} \left\{\begin{matrix} CO . O(C_2H_5) \\ CH_2 . S \end{matrix}\right. \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 . S \\ CO . O(C_2H_5) \end{matrix}\right. \end{matrix} \!\!>\! \overset{''}{Hg} + HCl.$$

Ich erhielt diesen Körper, den *Mercuro-Dimercaptoglycolsäureäther*, aus dem vorigen fast ohne Verlust und sofort vollständig rein, als ich von zwei fast gleichen Mengen des letzteren die gröfsere in fein gepulvertem Zustande in absolutem Alkohol suspendirte, Schwefelwasserstoff bis zur völligen Umwandlung in Schwefelquecksilber einleitete :

$$\left\{\begin{matrix} CH_2 . S(HgCl) \\ CO . O(C_2H_5) \end{matrix}\right. + H_2S = \left\{\begin{matrix} CH_2 . SH \\ CO . O(C_2H_5) \end{matrix}\right. + HgS + HCl,$$

und die filtrirte alkoholische Lösung des so gewonnenen Mercaptoglycolsäureäthers, nachdem sie durch Aufkochen von Schwefelwasserstoff befreit worden war, auf die kleinere Hälfte der Krystalle gofs; letztere lösten sich beim Umschütteln sofort auf. Starker Wasserzusatz schied jetzt ein farbloses Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrte. Die abgegossene wässerig-alkoholische, stark sauer reagirende Flüssigkeit blieb beim Einleiten von Schwefelwasserstoff vollkommen klar, enthielt also kein Quecksilber.

In einer sehr geringen Menge von warmem Aether gelöst, schied sich die neue Quecksilberverbindung beim Er-

kalten in mehrere Zoll langen, sehr dünnen Nadeln von prachtvollem Seidenglanze wieder ab. Dieselben wurden abgeprefst und an der Luft getrocknet. Sie waren absolut chlorfrei und gaben bei der wie mit vorigem Körper angestellten Elementaranalyse die folgenden Zahlen :

I. 0,2474 Grm. lieferten 0,0715 Wasser und 0,1964 Kohlensäure.

II. 0,2117 Grm. lieferten 0,2294 Baryumsulfat.

III. 0,2333 Grm. lieferten 0,1233 Schwefelquecksilber.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	21,92	21,65	—	—
H_{14}	14	3,20	3,22	—	—
Hg	200	45,66	—	—	45,56
S_2	64	14,61	—	14,88	—
O_4	64	14,61	—	—	—
	438	100,00.			

Der Hydrargodimercaptoglycolsäureäther schmilzt bei 56,5° zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche erst nach längerem Stehen wieder krystallinisch erstarrt. In kaltem Alkohol sehr leicht löslich, mischt sich die geschmolzene Verbindung mit absolutem Alkohol von 60° in jedem Verhältnisse. Als 5 Grm. in ein enges unten zugeschmolzenes Glasrohr eingestampft und mit 0,5 Grm. Alkohol übergossen wurden, zeigten sich beim Eintauchen in Wasser von 60° zunächst zwei Flüssigkeitsschichten, welche sich beim Schütteln völlig homogen mischten und sich bei längerem Stehen in dieser Temperatur auch nicht wieder von einander sonderten. Beim Erkalten schieden sich nicht sogleich Krystalle, sondern zunächst wieder die schwerere untere Schicht, wenn auch mit stark vermindertem Volum, ab. Nach längerem Stehen war sie massiv krystallinisch erstarrt und nun auch die obere alkoholische Schicht von Nadeln durchwachsen.

Im zerstreuten Tageslichte ist die Verbindung, wie ich leider an meinem Präparate habe bemerken müssen, durch-

aus nicht beständig, während der Chlorhydrargomercaptoglycolsäureäther sich völlig unverändert erhält.. Sie wird zunächst gelb, allmälig schwarz und sinkt dann zu einer Schmiere zusammen, wobei sie den Geruch des Aethers der Sulfidiglycolsäure annimmt. Dieselbe Zersetzung nach der Gleichung :

$$\left.\begin{cases} CO\,.\,O(C_2H_5) \\ CH_2\,.\,S \end{cases}\right\rangle Hg\ \left\langle\begin{cases} CH_2\,.\,S \\ CO\,.\,O(C_2H_5) \end{cases}\right. = \left.\begin{cases} CO\,.\,O(C_2H_5) \\ CH_2 \end{cases}\right\rangle S \left\langle\begin{cases} CH_2 \\ CO\,.\,O(C_2H_5) \end{cases}\right. + HgS,$$

findet bei der trockenen Destillation unter Uebergehen des Aethers und Zurückbleiben von Schwefelquecksilber statt.

b) *Diäthyl-Sulfidiglycolat und Sulfidiglycolsäure.* — Es wurde weiter oben desselben Aethers, welcher sich bei letzterwähnter Reaction bildet, als eines der Hauptproducte der Einwirkung von Chloressigäther auf Kaliumsulfhydrat Erwähnung gethan und die Trennung von dem Mercaptoglycolsäureäther bereits erwähnt. Das dabei erhaltene gelbliche stinkende Oel ist indessen noch nicht der reine Körper, da seine Elementaranalyse nicht zu einer Formel führt; durch oft wiederholte Fractionirung kann indessen unter steter Aufsammlung der zwischen 259° und 260° übergehenden Antheile ein solcher erhalten werden.

Heintz *) hat fast gleichzeitig mit mir dieselbe Reaction durch Lossen studiren lassen. Die Analyse des bei 260° übergehenden Oeles lieferte Demselben indessen Zahlen, welche zu der Formel eines Monäthyläthers der Sulfidiglycolsäure führten. In einer späteren Mittheilung schreibt Heintz **) diese Abweichung der Möglichkeit einer nicht genügenden Rectification des von Lossen erhaltenen Oeles zu. Ich sehe mich dadurch veranlafst, die Resultate sämmt-

*) Diese Annalen CXXXVI, 244.

**) Daselbst CXL, 226.

licher von mir mit verschieden oft destillirten Producten angestellter Analysen zu geben, durch welche allerdings noch keine volle Aufklärung gegeben, aber die Vermuthung meines hochverehrten Freundes doch einigermafsen wahrscheinlich gemacht wird. Wie oft Lossen die Destillation des Aethers vorgenommen hat, geht aus den citirten Abhandlungen nicht hervor. Ich machte mit dem Producte der dritten Fractionirung die erste Analyse und gelangte erst mit dem der siebenten zu constanten Verhältnissen.

3. Fractionirung :

I. 0,2130 Grm. mit Bleichromat verbrannt gaben 0,1208 Wasser und 0,3382 Kohlensäure.

II. 0,1654 Grm. lieferten 0,0959 Wasser und 0,2638 Kohlensäure.

III. 0,3744 Grm. gaben, nach Carius mit Salpetersäure bei 180° oxydirt, 0,4641 Baryumsulfat.

Bei den späteren Fractionirungen wurden nach denselben Methoden folgende Zahlen erhalten :

4. Fractionirung :

IV. 0,1582 Grm. Substanz 0,0901 H_2O und 0,2587 CO_2.

V. 0,2068 Grm. Substanz 0,1200 H_2O und 0,3392 CO_2.

VI. 0,2498 Grm. Substanz 0,3032 $BaSO_4$.

5. Fractionirung :

VII. 0,1546 Grm. Substanz 0,0916 H_2O und 0,2568 CO_2.

6. Fractionirung :

VIII. 0,1918 Grm. Substanz 0,1125 H_2O und 0,3237 CO_2.

IX. 0,2365 Grm. Substanz 0,2671 $BaSO_4$.

7. Fractionirung :

X. 0,1904 Grm. Substanz 0,1132 H_2O und 0,3246 CO_2.

8. Fractionirung :

XI. 0,2220 Grm. Substanz 0,1323 H_2O und 0,3792 CO_2.

XII. 0,2700 Grm. Substanz 0,3074 $BaSO_4$.

Die drei letzten Analysen bestätigen die Formel $C_8H_{14}SO_4$.

Berechnet nach $C_6H_{10}SO_4$		gefunden 3. F. I.	II.	III.	4. F. IV.	V.	VI.
C_6	40,44	43,30	43,50	—	44,66	44,73	—
H_{10}	5,62	6,30	6,44	—	6,33	6,45	—
S	17,98	—	—	17,02	—	—	16,73
O_4	35,96	—	—	—	—	—	—

gefunden 5. F. VII.	6. F. VIII.	IX.	7. F. X.	8. F. XI.	XII.	Berechnet nach $C_8H_{14}SO_4$	
45,30	46,03	—	46,49	46,58	—	C_8	46,60
6,58	6,58	—	6,61	6,62	—	H_{14}	6,80
—	—	15,51	—	—	15,63	S	15,53
—	—	—	—	—	—	O_4	31,07

Das *Diäthyl-Sulfidiglycolat* ist ein gelbliches Oel von sehr lange anhaftendem, unangenehmem, an Schwefeläthyl erinnerndem Geruche. Auf dünne Hautstellen, z. B. ins Gesicht gebracht, ruft es heftiges Brennen und schwache Röthung der betreffenden Stellen hervor. In Wasser ist es unlöslich, mischbar dagegen mit Alkohol und Aether. Sein Siedepunkt liegt bei 267 bis 268° (corrigirt). Es steht zu dem Aethylmercaptoglycolat in demselben Verhältnisse wie Diäthylsulfid zu Mercaptan :

$C_2H_5 . SH$ — Mercaptan

$C_2H_5 . S . C_2H_5$ — Diäthylsulfid

$\begin{cases} CH_2 . SH \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases}$ — Mercaptoglycolsäureäther

$\begin{cases} CH_2 \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} . S . \begin{cases} CH_2 \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases}$ — Sulfidiglycolsäureäther.

Vermischt man eine Lösung des Körpers in absolutem Alkohol mit einer eben solchen von Kaliumhydrat, so tritt sofort starke Erwärmung ein und es scheiden sich feine seidenglänzende Nadeln des *Kaliumsalzes* der Sulfidiglycolsäure ab, welche sich äufserst leicht in Wasser, schwer dagegen in absolutem Alkohol lösen. Enthält der Alkohol mehr als 10 pC. Wasser, so scheidet sich beim Uebergiefsen der Krystalle mit demselben am Boden eine gesättigte syrup-

förmige wässerige Lösung des Salzes ab, welche ihr Wasser indessen an absoluten Alkohol unter Festwerden gröfstentheils abgiebt. Aus kochendem 95 procentigem Alkohol läfst sich das Salz umkrystallisiren und krystallisirt in langen haarfeinen farblosen Nadeln aus, denen die Formel $C_4H_4K_2SO_4 + H_2O$ zukommt.

I. 0,2418 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0174 Wasser oder 7,20 pC., während obige Formel 7,37 pC. Krystallwasser verlangt.

II. 0,2244 Grm. völlig trockenen Salzes wurden verbrannt, die Asche mit Schwefelsäure vermischt und letztere abgeraucht. Nach dem Glühen hinterblieben 0,1736 Kaliumsulfat.

III. 0,2229 Grm. lieferten 0,0347 H_2O und 0,1720 CO_2.

IV. 0,2437 Grm. gaben nach völliger Oxydation im Glasrohr 0,2462 Baryumsulfat.

		Gefunden		
	Berechnet	II.	III.	IV.
C_4	21,24	—	21,05	—
H_4	1,77	—	1,73	—
K_2	34,64	34,66	—	—
S	14,16	—	—	13,88
O_4	28,32	—	—	—

Dasselbe Kaliumsalz entsteht, wie oben erwähnt wurde, in vorwiegender Menge bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloressigsäure. Ich habe es durch Verdampfen der sich ergebenden Lösung und Extrahiren des trockenen Rückstandes mit kochendem 95 procentigem Alkohol in den oben beschriebenen Formen erhalten und durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt.

0,2169 Grm. verloren bei 100° 0,0156 H_2O oder 7,19 pC.

0,2013 Grm. trockenen Salzes lieferten 0,1542 Kaliumsulfat = 34,34 pC. Kalium.

0,1980 Grm. trockenen Salzes gaben 0,1995 Baryumsulfat = 13,84 pC. Schwefel.

Die Reindarstellung des so bereiteten Salzes ist indessen mit gröfseren Schwierigkeiten verbunden, da ihm im Anfange

stets noch etwas Kaliummercaptoglycolat beigemengt ist, welches den Kaliumgehalt herabdrückt, den Schwefelgehalt dagegen steigert.

Eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes läfst beim Vermischen mit Silbernitrat das *Silbersulfidiglycolat* als weifsen Niederschlag fallen, der ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

0,2582 Grm. wurden mit Salzsäure gekocht und das entstandene Chlorsilber wie gewöhnlich bestimmt. Aus 0,2010 Grm. Chlorsilber und 0,0023 Grm. Silber berechnen sich 59,48 pC. Metall, während die Formel $C_4H_4Ag_2SO_4$ von diesem 59,61 pC. verlangt.

Die Hauptmenge des Kaliumsalzes wurde durch Bleiacetat gefällt, der gewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Lösung hinterliefs beim Verdunsten die blätterig krystallisirende, in Wasser leicht lösliche, bei 126° schmelzende *Sulfidiglycolsäure* :

$$\begin{cases}CH_2 \\ CO.OH\end{cases} . S . \begin{cases}CH_2 \\ CO.OH\end{cases}$$

I. 0,1947 Grm. derselben gaben 0,0710 H_2O und 0,2305 CO_2.

II. Aus 0,2238 Grm. wurden nach vollständiger Oxydation im Glasrohre 0,3459 Baryumsulfat gewonnen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_4	32,00	32,29	—
H_6	4,00	4,05	—
S	21,33	—	21,23
O_4	42,67	—	—
	100,00.		

Die „*Sulfidiglycolsäure*“ ist danach völlig identisch mit der „Monosulfacetsäure“ von E. Schultze *), wenn derselbe auch ihren Schmelzpunkt um zwei Grade höher, den Siede-

*) Zeitschrift f. Chemie 1865, 73.

punkt ihres Aethers zu 240 bis 250 angiebt. Die Beziehungen zur Diglycolsäure sind von ihm und Heintz bereits angedeutet worden.

c. *Bemerkungen über die bei der Bildung vorerwähnter Körper stattfindenden Vorgänge.* — Die oben erwähnte, beim Zusammentreffen von Chloressigäther mit Kaliumsulfhydrat stattfindende Entwickelung von Schwefelwasserstoff steht natürlicherweise mit der Bildung des Sulfidiglycolsäureäthers in unmittelbarem Zusammenhange :

$$2\,C_4H_7ClO_2 + 2\,KHS = C_8H_{14}SO_4 + 2\,KCl + H_2S.$$

Diese Schwefelwasserstoffentwickelung kann so stark werden, dafs die Flüssigkeit selbst in geräumigen Gefäfsen überschäumt, und ist auch quantitativ um so intensiver, je schneller man die Lösungen beider Körper mit einander mischt. Geschieht diefs sofort, so erhält man auch nur eine sehr geringe Ausbeute an Mercaptoglycolsäureäther, denn Sublimatlösung bringt dann in der alkoholischen Lösung des gebildeten Aethers nur einen geringen Niederschlag hervor.

Die relative Menge der Producte hängt übrigens nicht allein von dem Grade der Schnelligkeit des Vermischens, sondern auch von der Anordnung desselben wesentlich ab, und zwar bildet sich relativ mehr Mercaptoglycolsäureäther und weniger Sulfidiglycolsäureäther und Schwefelwasserstoff, wenn die alkoholische Kaliumsulfhydratlösung langsam und unter stetem Umschütteln zu dem Chloressigäther zugesetzt wird, als wenn man umgekehrt den letzteren zu der Lösung des Kaliumsulfhydrates langsam hinzusetzt. Die folgenden Zahlen geben davon ein Bild :

Als eine Auflösung von 17,6 Grm. KHS in 100 CC. alkoholischer Lösung zu einer eben solchen von 30 Grm. Chloressigäther allmälig zugemischt, nach dem Kochen das Oel durch Wasser abgeschieden worden war, gab Sublimat-

lösung in der alkoholischen Lösung des Oeles einen 19,5 Grm. wiegenden Quecksilberniederschlag.

Als dagegen dieselben Mengen mit gleicher Langsamkeit, aber in umgekehrter Ordnung mit einander vermischt wurden, d. h. der Aether nach und nach zum Kaliumsulfhydrat kam, betrug das Gewicht der gesammten Quecksilberfällung nur 7,2 Grm.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist unter der Annahme, der Mercaptoglycolsäureäther zersetze etwas überschüssiges Kaliumsulfhydrat, sehr einfach, indem die hierbei neben Schwefelwasserstoff entstehende Kaliumverbindung :

$$\begin{cases} CH_2 . SH \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} + KHS = \begin{cases} CH_2 . SK \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} + H_2S$$

beim Zusammentreffen mit Chloressigäther den Sulfidglycolsäureäther liefern mufs :

$$\begin{cases} CH_2 . SK \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} + \begin{cases} CH_2Cl \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} = \begin{cases} CH_2 \quad . S . \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} \begin{cases} CH_2 \\ CO . O(C_2H_5) \end{cases} + KCl.$$

Natürlich wird nie die ganze Menge der Agentien bis zur Bildung der letzten Producte auf einander einwirken, sondern stets ein Theil des Mercaptoglycolsäureäthers der Reaction entgehen. Wie in anderen ähnlichen Fällen der Massenwirkungen mufs nun gewifs ein starkes Vorwalten von Kaliumsulfhydrat, wie es beim Zutröpfeln des Chloressigäthers wenigstens Anfangs stattfindet, die relative Menge der Kaliumverbindung, also auch des Schwefelwasserstoffs und späterhin des Sulfidiglycolsäureäthers, wesentlich vermehren.

Obige Annahme liefs sich sehr leicht bestätigen. Ich stellte durch Zerlegung des reinen in Alkohol gelösten Mercurodimercaptoglycolats mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Aufkochen der Flüssigkeit bis zum Aufhören jeder Reaction des zugeleiteten Gases eine Lösung des reinen Mercaptoglycolsäureäthers dar und fügte darauf eine ebenfalls von Schwefelwasserstoff vollständig freie Lösung von Kaliumsulfhydrat hinzu. Augenblicklich machte sich, namentlich

beim Erwärmen des Gemisches, die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs in jeder Weise bemerklich. Als hierauf zu der resultirenden Lösung Chloressigäther hinzugesetzt wurde, schied sich Chlorkalium ab und Wasser fällte nun das stinkende gelbliche Oel. Die alkoholische Lösung eines Theiles desselben gab mit Sublimatlösung nur einen sehr geringen Niederschlag, die andere Hälfte bei der Destillation nur noch wenig des zwischen 140 und 160° siedenden Antheiles, dagegen viel Sulfidiglycolsäureäther bei 260°. Aus dem letzteren wurde durch alkoholische Kalilösung das Kaliumsulfidiglycolat mit allen oben beschriebenen Eigenschaften gefällt. Wenn bei diesen Versuchen die unter Schwefelwasserstoffentwickelung entstehende Kaliumverbindung des Sulfidiglycolsäureäthers auch nicht isolirt wurde, so ist der Verlauf des Processes danach doch nicht mehr zweifelhaft.

Die erwähnten Vorgänge sind übrigens der Mercaptoglycolsäure nicht eigenthümlich, sondern zeigen sich, nur in etwas schwächerem Grade, auch beim Aethylmercaptan. Ich habe bei mehrfachen Darstellungen dieses Körpers, welche ich im Laboratorium ausführen liefs, bemerkt, dafs stets eine mehr oder weniger bedeutende Menge Diäthylsulfid mitgebildet wird, und zwar namentlich dann, wenn man in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat Chloräthyl zuerst bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung einleitet. Selbstverständlich entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff. In viel geringerer Menge entsteht das Diäthylsulfid, wenn die Kaliumsulfhydratlösung von vorn herein über den Siedepunkt des Mercaptans hinaus erhitzt und dann erst Aethylchlorür zugeführt wird. Es müssen auch hier die Processe

$$C_2H_5.Cl + KSH = KCl + C_2H_5.SH$$
$$C_2H_5.SH + KSH = C_2H_5.SK + H_2S$$
$$C_2H_5.SK + C_2H_5.Cl = (C_2H_5)_2S + KCl$$

gleichzeitig neben einander verlaufen. Entfernt man das

entstandene Mercaptan sofort durch Verdampfung, so wird es der Einwirkung des Kaliumsulfhydrats in weniger ausgedehntem Mafse unterliegen. Dafs in der That das Mercaptan von Kaliumsulfhydrat gemäfs der zweiten Gleichung angegriffen wird, zeigt sich beim Vermischen einer vollständig schwefelwasserstofffreien Mercaptanlösung mit einer eben solchen von Kaliumsulfhydrat, an dem sofortigen Auftreten der Reactionen des Schwefelwasserstoffs. Aethylchlorür scheidet sodann Chlorkalium ab, und es kann nun Diäthylsulfid, zwischen 80 und 90° destillirend, aus der Flüssigkeit erhalten werden. Dafs die Umsetzung des Mercaptoglycolsäureäthers durch Kaliumsulfhydrat in dem erwähnten Sinne quantitativ stärker vor sich geht, als die des Aethylmercaptans, hat seinen Grund jedenfalls in dem Einflusse der Gruppe $CO.O(C_2H_5)$ im ersteren, während sie im Mercaptane fehlt, und stimmt durchaus mit der augenscheinlich leichteren Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs der Oxysäuren durch Metalle im Vergleich zu derselben Art der Vertretung in den einsäurigen ächten oder Pseudoalkoholen überein.

II. Beiträge zur Constitution der Glycole und der ihnen entsprechenden Säuren;

von *Leander Dossios* aus Athen *).

Durch die Entdeckung des Pseudopropylalkohols ist neben der Reihe der eigentlichen Alkohole eine zweite isomerer Körper eröffnet worden, welche sich vorzugsweise

*) Aus der Inauguraldissertation des Verfassers, Zürich 1866; ausführlich abgedruckt in der Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1867, S. 176.

in ihrem Verhalten gegenüber oxydirenden Einflüssen von jenen unterscheiden. Während die ersteren durch Ersetzung zweier Atome Wasserstoff durch ein Sauerstoffatom in Säuren übergehen, so liefern die letzteren durch blofsen Wasserstoffverlust Ketone, aus welchen sie durch Wasserstoffaddition dargestellt werden können. Aus den für die Säuren und Ketone durch eine grofse Zahl synthetischer und analytischer Reactionen festgestellten Structurformeln ergeben sich analoge für die beiden Alkoholreihen :

$\left(\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ CO(OH) \end{matrix}\right.$ Säure	$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ CH_2(OH) \end{matrix}$ Alkohol
$\left(\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ CO \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\right.$ Keton	$\left(\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ CH(OH) \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\right.$ Pseudalkohol.

Es müssen daher die Unterschiede im Verhalten beider darin gesucht werden, dafs in den Alkoholen das Hydroxylradical an ein, nur einseitig an Kohlenstoff gebundenes Kohlenstoffatom angelagert ist, welches letztere seine quadrivalente Sättigung durch Anlagerung zweier, direct durch ein Sauerstoffatom ersetzbarer Wasserstoffatome erhält, während das Hydroxyl der Pseudalkohole in Verbindung mit einem zweiseitig mit Kohlenstoffatomen vereinigten Atom desselben Elementes, welchem nur noch ein einziges Wasserstoffatom anlagert, steht.

Dieselben Verhältnisse müssen sich bei den bivalenten Alkoholen wiederholen können — und zwar, dem Vorhandensein zweier Hydroxylradicale entsprechend, in etwas complicirterer Weise, so dafs für die Glycole, den beiden Hauptreihen univalenter Alkohole entsprechend, drei isomere Hauptreihen neben einander herlaufen könnten.

1. Wie die ächten univalenten Alkohole durch das Vorhandensein der Gruppe $CH_2(OH)$ characterisirt sind, so

mufs sich dieselbe in den ächten bivalenten Alkoholen, den *ächten Glycolen*, zweimal vorfinden. Es wird daraus hervorgehen, dafs jeder derselben durch Oxydation in zwei Säuren überzugehen vermag, eine einbasische, welche zugleich noch univalenter Alkohol ist, und eine zweibasische Säure :

$$\left(\begin{array}{l}CH_2(OH)\\C_nH_{2n}\\CH_2(OH)\end{array}\right. \qquad \left(\begin{array}{l}CH_2(OH)\\C_nH_{2n}\\CO(OH)\end{array}\right. \qquad \begin{array}{l}CO(OH)\\C_nH_{2n}\\CO(OH)\end{array}$$

ächter Glycolalkohol — einbasische Säure — zweibasische Säure.

2. Die Gruppe $CH_2(OH)$ könnte nur einmal vorhanden sein, während das zweite Hydroxylatom an ein zweiseitig in der Kohlenstoffkette gebundenes mit nur einem Wasserstoffatom vereinigtes Kohlenstoffatom angelagert wäre. Oxydirende Agentien könnten aus diesen zweisäurigen Alkoholen — *den Hemipseudoglycolen* — nur eine einzige Säure entstehen lassen, welche gleichzeitig noch den Character eines univalenten Pseudalkohols besitzen müfste :

$$\left\{\begin{array}{l}CH_2(OH)\\C_nH_{2n}\\CH(OH)\\C_mH_{2m+1}\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}COOH\\C_nH_{2n}\\CH(OH)\\C_mH_{2m+1}\end{array}\right.$$

Hemipseudoglycol — Einbasische Säure.

Weiter wirkende oxydirende Einflüsse könnten aus diesen nur einbasische Säuren von gleichzeitigem Ketoncharacter bilden :

$$\left\{\begin{array}{l}CO(OH)\\C_nH_{2n}\\CO\\C_mH_{2m+1}\end{array}\right.$$

oder würden eine totale Spaltung des Moleculs hervorrufen, etwa wie die Aepfelsäure in Malonsäure und Ameisensäure, die Weinsäure in Tartronsäure und Ameisensäure oder in Oxalsäure und Wasser, resp. deren weitere Oxydationsproducte zerfallen. Z. B. :

$$2\begin{cases}CO(OH)\\CH_2\\CH(OH)\\CO(OH)\end{cases} + O_2 = 2\begin{cases}COOH\\CH_2\\COOH\end{cases} + 2\,CHO(OH)$$

Aepfelsäure — Malonsäure — Ameisensäure.

3. Es sind endlich auch solche bivalente Alkohole denkbar, bei welchen keines von beiden Hydroxylatomen an ein Endglied der Kohlenstoffkette angelagert wäre. Aus diesen vollständigen *Pseudoglycolen* wären durch Oxydation keine Säuren, wenigstens ohne Spaltung des Moleculs, darstellbar :

$$\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\CH(OH)\\C_mH_{2m}\\CH(OH)\\C_pH_{2p+1}\end{cases} = \text{Pseudoglycol.}$$

Das einzige mit Sicherheit bekannte Glied der Reihe der *eigentlichen Glycole*, der wirklichen zweisäurigen Alkohole, ist das *Aethylenglycol*, indem es durch directe Oxydation in zwei Säuren, resp. die Aldehyde der einen übergeht :

$$\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases} \text{ zu } \begin{cases}CH_2(OH)\\CO(OH)\end{cases} \quad \begin{matrix}CO(OH)\\CO(OH)\end{matrix} \text{ oder } \begin{pmatrix}CO(OH)\\COH\end{pmatrix} \text{ oder } \begin{pmatrix}COH\\COH\end{pmatrix}$$

Aethylenglycol — Glycolsäure — Oxalsäure — Glyoxylsäure — Glyoxal.

Diese Thatsache stützt die auch aus anderen Gründen *) wahrscheinlichere Aethylenformel Kekulé's $\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}$ gegen die Kolbe's und Buff's $\begin{cases}CH_3\\CH\end{cases}$ **) (nach Kolbe's Schreibweise $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$). Dafs das Aethylen in freiem Zustande existirt und die Aethylidengruppe $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right)$ bei ihrer Ausscheidung aus ihren Verbindungen gleichfalls nur in Form von Aethylen austritt, scheint mir eine weitere Stütze für diese

*) Butlerow (Zeitschr. f. Chem. VI, 521).

**) Diese Annalen IV. Supplementbd., 181.

Anschauung und gleichzeitig für die Nichtexistenz von wirklich freien Valenzen in den sogenannten ungesättigten organischen Verbindungen von mehr als einem Atom Kohlenstoffgehalt zu sein. Die übrigen Glieder der ächten Glycole sind ohne Zweifel noch nicht bekannt. Zu ihnen würde das Aethylendicarbinol Kolbe's, welches Er aus Bernsteinsäure darzustellen gedenkt *), gehören :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}(C_2O)_2(HO)_2 = \left\{\begin{matrix} CH_2OH \\ C_2H_4 \\ CH_2OH \end{matrix}\right. .$$

Die übrigen bekannten Glieder der Glycolreihe gehören wahrscheinlich der Gruppe der *Hemipseudoglycole* an. Das Butylen- und Amylenglycol in diesem Auszuge übergehend, beschränke ich mich darauf, hier allein für das Propylenglycol den betreffenden Nachweis zu führen.

Butlerow **) stellte folgende vier Formeln für die theoretisch denkbaren Propylene auf :

$$\left\{\begin{matrix} C'H_2 \\ CH_2 \\ C'H_2 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C'H \\ C'H_2 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C'' \\ CH_3 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} C''H \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Aus den oben entwickelten Gründen können die beiden letzteren nicht den Radicalen von Alkoholen, nicht einmal von einsäurigen, angehören, sondern höchstens eigenthümliche Pseudoglycole liefern. Die erste Formel allein könnte die des Radicals des ächten zweisäurigen Alkohols sein, die zweite würde Hemipseudopropylenglycol geben. Kekulé betrachtet das bekannte Propylen als $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$, Kolbe***) hin-

*) Zeitschr. f. Chemie 1866, 118.

**) Zeitschrift für Chemie VI, 528.

***) Diese Annalen CXIII, 309.

gegen giebt ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CH\\CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.$, und endlich kommt noch eine früher einmal von Erlenmeyer *) vorgeschlagene $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C\\CH_3\end{matrix}\right.$ hinzu.

Ich glaube viel eher, dafs die oben als zweite aufgeführte die wirkliche Structurformel des wirklich existirenden freien Propylens ist. Ein Grund dafür ist schon die Identität des Propylendibromürs mit dem einfach-gebromten Isopropylbromür **) und die directe Ueberführbarkeit von Propylenverbindungen in Isopropyljodür.

Es folgt daraus, dafs ein Brom- oder Jodatom im Bromür und Jodür, und folglich auch im Propylenglycol ein Hydroxylcomplex an das zweiseitig gebundene Kohlenstoffatom angelagert ist. Andererseits aber geht das Propylenglycol durch Oxydation in Milchsäure über, enthält also auch ein Hydroxylatom, welches an ein Endglied der Kohlenstoffatomenkette angelagert ist :

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\\CH_2\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH(OH)\\CH_2(OH)\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}CH_3\\CH(OH)\\CO(OH)\end{matrix}$$

Propylen — s. g. Propylenglycol — Milchsäure.

Auch die Entstehung des Propylens aus Allyljodür bei der Einwirkung von Quecksilber und Salzsäure ***), also durch Substitution des Jods im Jodür durch Wasserstoff, spricht hierfür. Nach Frankland und Duppa †) mufs der Allylalkohol durch die Formel $C_2\left\{\begin{matrix}H\\CH_2\\H_2(OH)\end{matrix}\right.$ oder $\begin{matrix}CH_2OH\\ \Vert\\ CH\\ |\\ CH_2\end{matrix}$

*) Verhandl. d. Heidelberger naturf. u. med. Gesellschaft 1865, 205.

**) Diese Annalen CXXXVI, 87.

***) Berthelot u. de Luca, Compt. rend. XXXIX, 745.

†) Diese Annalen CXXXVI, 29.

ausgedrückt werden; das Allyljodür wird danach als $\begin{cases} CH_2J \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$,

also Propylen durch $\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$ zu bezeichnen sein.

Es kommt endlich als entscheidendes Moment hinzu, dafs nach Wurtz*) durch Oxydation des Propylenglycols die gewöhnliche Gährungsmilchsäure entsteht. Wislicenus**) hat durch seine Synthesen der beiden Milchsäuren, der einen aus verschiedenen Aldehydderivaten, der anderen aus Aethylenchlorhydrin, nachgewiesen, dafs die Gährungsmilchsäure die Gruppe Aethyliden $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$, die Fleischmilchsäure Aethylen $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ enthalten mufs. Die aufgelösten Structurformeln beider müssen demnach die folgenden sein :

$\begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{cases}$	$\begin{cases} CH_2(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{cases}$
Gährungs- oder Aethylidenmilchsäure	Fleisch- oder Aethylenmilchsäure.

Die Gährungsmilchsäure mufs also in der That dem Hemipseudoglycol entsprechen, das in dieselbe verwandelte bekannte s. g. Propylenglycol daher das Hemipseudoglycol $\begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CH_2(OH) \end{cases}$ sein. Der Alkohol der Fleischmilchsäure dagegen ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Ob heute schon Glieder der Reihe der reinen Pseudoglycole bekannt sind, ist mit absoluter Sicherheit noch nicht zu entscheiden; jedoch lassen sich, in diesem Auszuge nicht näher zu entwickelnde Gründe für die Wahrscheinlichkeit, dafs in dem Diallyldihydrat ein solcher vorliegt, entwickeln,

---

*) Diese Annalen CVII, 192.

**) Daselbst CXXVIII, 1.

so dafs die Formel dieses von Wurtz *) entdeckten Körpers danach die folgende sein würde :

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CH_2 \end{cases} \quad \begin{cases} CH_2 \\ CH(OH) \\ CH_3 \end{cases}$$

Zur näheren Prüfung der oben entwickelten Formeln beider Milchsäuren habe ich ihre Oxydationsproducte einer Untersuchung unterworfen. Ist die Fleischmilchsäure = $\begin{cases} CH_2(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{cases}$, die Gährungsmilchsäure dagegen = $\begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{cases}$, so mufs erstere durch Oxydation in Malonsäure übergehen, während die letztere wahrscheinlich in Essigsäure und Ameisensäure zerfallen wird :

$$\underset{\text{Fleischmilchsäure}}{\begin{cases} CH_2(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{cases}} + O_2 = \underset{\text{Malonsäure}}{\begin{cases} CO(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{cases}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Gährungsmilchsäure}}{2\begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{cases}} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure}}{2\begin{cases} CH_3 \\ CO(OH) \end{cases}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{2\,COH(OH)}$$

In der That haben die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche jene Voraussetzungen völlig bestätigt und damit nicht nur einen neuen prägnanten Beweis für die Richtigkeit der Formeln beider Milchsäuren ergeben, sondern überhaupt den inneren Unterschied zwischen der Aethylen- und Aethylidengruppe aufgeklärt und festgestellt, dafs das vorhandene Propylenglycol ein Hemipseudoglycol ist.

Oxydation der Fleischmilchsäure. — Zu diesem Zwecke bereitete ich zunächst die Fleischmilchsäure nach Strecker's Angaben aus Schweinegalle. Die dabei erhaltene Ausbeute

---

*) Diese Annalen CXXXI, 344 und CXXXIII, 217.

war aber so gering, dafs ich damit zu keinen bestimmten Resultaten gelangen konnte (aus 30 Liter Schweinegalle erhielt ich 8 bis 9 Grm. der Säure). Da diese Darstellungsmethode aufserdem auch viel Zeit in Anspruch nahm, versuchte ich die Paramilchsäure aus der Fleischflüssigkeit zu gewinnen, wodurch ich befriedigendere Resultate erhielt. Aus 25 Kilogrm. Rindfleisch wurden 35 Grm. reine Fleischmilchsäure gewonnen. Ihr Calciumsalz wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und dann mit einer zur Zersetzung nicht ganz genügenden Menge Oxalsäure vermischt, so dafs sich im Filtrate die totale Abwesenheit von Oxalsäure nachweisen liefs.

Sehr leicht läfst sich die Oxydation der Paramilchsäure durch Kaliumbichromat ausführen, indem man ihre verdünnte Lösung nach und nach mit so viel jenes Salzes versetzt, dafs der durch Reduction des letzteren disponibel werdende Sauerstoff ein Molecul auf ein Molecul der Säure beträgt, so dafs die Oxydation in folgender Weise verlaufen kann :

$$C_3H_6O_3 + O_2 = C_3H_4O_4 + H_2O.$$

Die Einwirkung ging bei äufserer Abkühlung des Kölbchens durch Wasser langsam und ohne merkliche Gasentwickelung vor sich, wobei sich die Flüssigkeit nach und nach grünlich-grau färbte, ohne dafs selbst bei längerem Stehen eine Chromoxydabscheidung stattgefunden hätte. Die Oxydation hörte schon auf, ehe noch die ganze Menge des Oxydationsmittels gelöst und umgewandelt worden war, was, wie man voraussehen konnte, von dem Mangel an freier Säure herrührt. Um den Procefs etwas weiter zu führen, setzte ich nach und nach kleine Mengen Salpetersäure hinzu, bis das Kaliumbichromat ganz aufgelöst war. Auch diese weitere Oxydation fand ziemlich ruhig und ohne bedeutende Gasentwickelung statt. Aus der so entstandenen braunen Flüssigkeit suchte ich die Malonsäure zunächst nach der

von Dessaignes zur Isolirung derselben aus den Oxydationsproducten der Aepfelsäure angewandten Methode zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung mit überschüssiger Kalkmilch gefällt, vom Kalk und abgeschiedenen Chromoxyd abfiltrirt, und der Niederschlag oft mit siedendem Wasser ausgezogen *). Die verschiedenen Filtrate wurden mit Bleiacetat gefällt und zur Trennung des Bleisalzes der organischen Säure von gleichzeitig gefälltem Bleichromat die Niederschläge mit sehr verdünnter Salpetersäure ausgezogen. Das Bleisalz der organischen Säure war in das Filtrat übergegangen und wurde durch annäherndes Neutralisiren mit Ammoniak in weifslichen Flocken, welche beim Stehen krystallinisch wurden, abgeschieden. Ganz ähnliche Beobachtungen hat Finkelstein beim Bleimalonat gemacht. Nach der Zersetzung dieses Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrats erhielt ich eine krystallinische Säure, welche noch immer durch eine beträchtliche Menge von anhängendem Chromoxyd verunreinigt war. Um das mühsame Ausziehen des Kalkniederschlags zu vermeiden, wandte ich bei einer anderen Portion eine einfachere Methode an. Die durch Oxydation erhaltene Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und so lange zum Sieden erhitzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Chromoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiacetat gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde gewaschen und frisch mit Essigsäure ausgezogen. Bleichromat und etwa vorhandenes Oxalat blieben zurück; aus dem Filtrate schied sich beim Eindampfen krystallinisches Bleimalonat aus. Die fast ganz eingedunstete Flüssigkeit

*) Calciummalonat ist sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heifsem Wasser löslich. Finkelstein, diese Annalen CXXXIII, 338.

wurde mit Wasser verdünnt und durch vorsichtigen Ammonzusatz das Bleisalz völlig ausgefällt. Schwefelwasserstoff machte nun wieder die krystallinische Säure, welche indessen gleichfalls noch durch Chromoxyd verunreinigt war, frei.

Um diese Säure zu reinigen neutralisirte ich sie mit Ammoniak und versetzte mit Schwefelammonium. Dadurch wurde der gröfste Theil des Chromoxyds abgeschieden und beim Eindampfen des Filtrates eine nur noch schwach gefärbte sauer reagirende Ammonsalzlösung erhalten, diese von Neuem durch Bleiacetat gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die freie Säure wieder in verdünnter Lösung in Bleisalz verwandelt, von Neuem zersetzt und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis sie in fast farblosen Krystallen erhalten wurde, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol sich jetzt leicht vollkommen rein darstellen liefsen.

Durch Salpetersäure kann die Paramilchsäure ebenfalls zu Malonsäure oxydirt werden, und zwar hat diese Methode den Vorzug, das Product ohne die zeitraubende Abscheidung des Chromoxyds und damit verbundene Verluste gleich ziemlich rein zu liefern.

Zur Oxydation durch Salpetersäure konnte überdiefs noch das Calciumparalactat direct, ohne vorgängige Abscheidung der Säure, angewendet werden. Es wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis die Entwickelung der rothen Dämpfe abnahm; hierauf wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und dadurch ein gelatinöses Kalksalz gefällt, dasselbe gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und darauf so oft mit kochendem Wasser ausgezogen, als die Filtrate mit Bleiacetat noch Niederschläge gaben. Es blieb dabei etwas Calciumoxalat ungelöst. Die gesammelten Bleiniederschläge wurden darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt und durch Verdampfung des Filtrates die

krystallinische Säure erhalten. Sie stimmte in allen ihren Eigenschaften durchaus mit der nach der früher beschriebenen Methode erhaltenen Portion überein.

Die Säure wurde nun in Wasser gelöst, durch Ammon neutralisirt und durch Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz gefällt. Dasselbe verpuffte, wie auch Finkelstein am Silbermalonat bemerkte, beim Erhitzen und konnte demnach eine Verbrennung nicht mit Sicherheit ausgeführt werden. Eine Silberbestimmung gelang indessen und ergab ein mit den für Silbermalonat berechneten Zahlen durchaus übereinstimmendes Resultat:

0,2721 Grm. lieferten durch Erwärmung mit Salpetersäure und Salzsäure 0,2452 Chlorsilber, woraus sich ein Silbergehalt von 67,82 pC. berechnet, während die Formel des Silbermalonates 67,92 pC. verlangt.

Das durch Fällen der reinen Ammonsalzlösung mit Bleiacetat dargestellte Bleisalz wurde einer vollständigen Analyse unterworfen.

I. 0,2671 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1141 Kohlensäure, 0,0206 Wasser und 0,2623 Bleisulfat.

II. Aus 0,2434 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz wurden 0,1035 Kohlensäure, 0,0149 Wasser und 0,2380 Bleisulfat erhalten.

berechnet für Bleimalonat		gefunden I.	gefunden II.
C	11,65	11,65	11,60
H	0,64	0,86	0,68
Pb	66,99	67,09	66,80

Das Oxydationsproduct der Fleischmilchsäure ist daher, wie vorausgesetzt wurde, die Malonsäure:

$$\begin{cases} CH_2(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{cases} + O_2 = \begin{cases} CO(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{cases} + H_2O.$$

Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat auf Paramilchsäure. — Bei der Behandlung der Alkohole mit schmel-

zendem Kaliumhydrat entstehen unter Wasserstoffentwickelung die Kaliumsalze der entsprechenden Säuren. Es lag danach die Vermuthung nahe, dafs die Fleischmilchsäure als Halbalkohol der Malonsäure bei gleicher Behandlung in diese übergehen müsse, und in der That konnte sie durch den Versuch bestätigt werden, wenn mir leider auch nur noch eine geringe Menge der Fleischmilchsäure dafür übrig blieb.

In schmelzendes wässeriges Kaliumhydrat wurde Natriumparalactat unter Umrühren eingetragen und so lange mäfsig erhitzt, als noch Gasentwickelung stattfand. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne eingedampft und darauf mit Alkohol ausgezogen. Der sauer reagirende Auszug wurde mit Ammon fast neutralisirt und mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz gesammelt, kalt gewaschen und zur Trennung von Chlorblei und etwa vorhandenem Oxalat mit Essigsäure ausgezogen. Beim Verdampfen der Lösung blieb krystallinisches Bleimalonat zurück, aus welchem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die krystallinische Säure erhalten wurde. Dieselbe stimmte in allen ihren Eigenschaften mit der Malonsäure überein, so dafs die Identität nicht zweifelhaft sein konnte. Leider war ihre Menge so gering, dafs nur sehr wenig des reinen Bleisalzes dargestellt werden konnte.

0,0818 Grm. desselben wurden mit Salpetersäure und Schwefelsäure im Porcellantiegel zur Trockne verdampft und geglüht. Es blieben 0,0813 Grm. Bleisulfat zurück, so dafs die Uebereinstimmung der gefundenen (67,24 pC. Pb) zur berechneten Bleimenge (66,99 pC.) noch eine sehr gute ist.

Oxydation der gewöhnlichen Milchsäure. — Um den Unterschied zwischen den Oxydationsproducten der beiden Milchsäuren festzustellen, wurde zunächst etwas Gährungsmilchsäure, genau wie oben für die Fleischmilchsäure angegeben, mit Kaliumbichromat behandelt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit Ammon gekocht, dadurch aber nur sehr

wenig Chromoxyd gefällt, so dafs die Flüssigkeit tief grün gefärbt blieb *). Mit Bleiacetat erhielt ich keinen Niederschlag, nicht einmal von Bleichromat, was bei der Gegenwart von Ameisensäure durchaus erklärlich ist.

Bei genauer Prüfung zeigte sich, dafs nur flüchtige Oxydationsproducte entstanden waren. Um dieselben in gröfseren Mengen zu gewinnen und zu untersuchen, wurde in einer tubulirten Retorte ein Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und durch den Tubulus mittelst eines ausgezogenen Glasrohres nach und nach Milchsäurelösung eingetropft. Das übergehende Destillat wurde unter guter Kühlung aufgefangen. Dasselbe hatte deutlich den Geruch nach Essigsäure und Ameisensäure, einige Male erinnerte derselbe auch an Aldehyd. Das sauer reagirende Destillat wurde mit Zinkcarbonat gekocht und das Filtrat eingedampft. Es schieden sich dabei einige Krystalle von Zinklactat aus. Die Mutterlauge wurde nun zum steifen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Syrup verdunstet und auf diese Weise jede Spur von Aldehyd mit Sicherheit entfernt. Es konnte nun demnach die Gegenwart der jedenfalls nur in geringer Menge vorhandenen, weil gröfstentheils zu Kohlensäure und Wasser weiter oxydirten Ameisensäure durch blofse Reactionen dargethan werden. In

*) Die Chromoxydfällung war ohne Zweifel durch überschüssige Milchsäure verhindert. Merkwürdigerweise hielt die Fleischmilchsäure kein Chromoxyd oder doch nur Spuren desselben in Lösung. Dieses Verhalten veranlafste mich, auch mit Kupferoxyd eine vergleichende Prüfung vorzunehmen. Es zeigte sich, dafs gewöhnliche Milchsäure beim Versetzen mit etwas Kupfersulfat und überschüssigem Alkali ohne Trübung eine tief dunkelblaue Lösung liefert, während bei Gegenwart von Paramilchsäure alles Kupfer als Hydrat gefällt wurde. Die über demselben stehende Flüssigkeit war farblos und wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nur sehr schwach bräunlich gefärbt.

der That wurde durch die Lösung des Syrups Silbernitrat unter Gasentwickelung zu metallischem Silber, Quecksilberchlorid zu Chlorür reducirt. Zur Abscheidung der Essigsäure wurde die ganze Menge der Lösung mit Silbernitrat gefällt, der grauweise krystallinische Niederschlag mit kochendem Wasser ausgezogen und heifs filtrirt. Beim Erkalten schieden sich die glänzend weifsen charakteristischen platten Nadeln des Silberacetates aus.

0,2816 Grm. derselben ergaben 0,0506 Wasser, 0,1473 Kohlensäure und 0,1823 Silber.

	berechnet für $C_2H_3AgO_2$	gefunden
C	14,37	14,27
H	1,80	2,00
Ag	64,67	64,74

Die ersten Oxydationsproducte der Gährungsmilchsäure sind also, wie vorausgesehen wurde, in der That Essigsäure und Ameisensäure :

$$2\begin{cases}CH_3\\CH(OH)\\CO(OH)\end{cases} + O_2 = 2\begin{cases}CH_3\\CO(OH)\end{cases} + 2\,CHO(OH).$$

III. Ueber das Cholesterindibromür;

von *J. Wislicenus* und *W. Moldenhauer*.

Mitgetheilt von Ersterem.

Durch die Untersuchungen Berthelot's *) über die Einwirkung organischer Säuren auf Cholesterin wurde die Alkoholnatur dieses Körpers zum ersten Male festgestellt und

*) Ann. chim. phys. LVI, 51; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. für 1858, 417.

bald darauf von Planer *) und Lindenmeyer **) auch noch in einigen anderen Beziehungen bestätigt. Schon Berthelot hob damals hervor, dafs das Cholesterin möglicherweise dem Styron homolog sei, indem beiden Körpern die allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}O$ zukommt. Da dieselbe sich von jener der aromatischen Alkohole durch ein Minus von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, so liegt der Gedanke nahe, vom Styron und Cholesterin aus durch Wasserstoffaddition zu aromatischen Alkoholen zu gelangen; liefse sich dieselbe nicht direct ausführen, so könnte möglicherweise durch Behandlung eines zunächst dargestellten Bromadditionsproductes mit Natriumamalgam das Ziel erreicht werden, auf einem Wege also, welcher von Gorup-Besanez ***) und Ad. Schmitt †) und gleichzeitig auch von Erlenmeyer ††) zur Ueberführung der Zimmtsäure in die Cumoylsäure angewendet wurde.

Die directe Addition von Wasserstoff zum Cholesterin scheint nicht ausführbar zu sein; wenigstens wurde dasselbe nach der Einwirkung von Natriumamalgam auf seine alkoholische Lösung, gleichviel ob bei Abwesenheit oder Gegenwart von Essigsäure, stets unverändert wieder erhalten, so dafs einzig der Weg der Bromaddition und der Versuch der Substitution von Wasserstoff für das Halogen noch offen blieb.

Von Meifsner und Schwendler ist die Einwir-

---

*) Diese Annalen CXVIII, 25; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. für 1861, 798.

**) Chem. Centralbl. 1864, 412; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. für 1863, 542.

***) Diese Annalen CXXVI, 254.

†) Daselbst CXXVII, 319; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1863, 351.

††) Zeitschr. f. Chem. 1863, 307; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1863, 352.

kung des Broms und Chlors auf Cholesterin schon vor längerer Zeit studirt worden. Es wurden dabei sehr leicht zersetzbare Substitutionsproducte erhalten, deren Zusammensetzung sich am Besten durch die Formeln $C_{26}H_{39}Cl_7O$ und $C_{26}H_{39}Br_7O$ ausdrücken läfst. Die Einwirkung wird dabei als so heftig geschildert, dafs durch die freiwerdende Wärme tiefgreifende Zersetzungen eintreten, so dafs zur Verlangsamung der Reaction nur die mit Luft gemischten Dämpfe der Halogene zur Einwirkung kommen dürfen. Es schliefst diese substituirende Einwirkung des Chlors und Broms indessen die Möglichkeit einer Addition, wenn unter für diese günstigeren Umständen gearbeitet wird, natürlich nicht aus.

Herr Dr. W. Moldenhauer, im Besitze eines ziemlich reichlichen Vorrathes von Gallensteinen, übernahm es, in dieser Richtung Versuche anzustellen — welche er indessen, noch ehe seine Bemühungen, völlig reine Producte zu erhalten, Erfolg hatten — wegen einer Gesundheitsreise nach dem Süden zu unterbrechen gezwungen war. Mit dem von ihm zurückgelassenen Cholesterinreste nahm ich die Untersuchung wieder auf, um die nicht unwichtige Frage nicht unentschieden zu lassen.

Vermischt man eine ätherische Lösung von Cholesterin langsam mit Brom, so tritt schnell und ohne merkbare Entwickelung von Bromwasserstoff Entfärbung ein, bis auf ein Molecul des Cholesterins ein Molecul Brom angewendet wurde. Die durch überschüssiges Brom hervorgerufene Färbung der Flüssigkeit verschwindet dagegen nur sehr langsam, unter Bildung von Bromwasserstoff. Läfst man nach Zusatz eines sehr geringen Bromüberschusses den Aether freiwillig verdunsten, so bleibt eine gelbliche, in feinen warzenförmigen Nadeln krystallisirende Masse zurück, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether weifs erhalten werden kann und dann 28,2 bis 29,1 pC.

Brom, 59,8 pC. Kohlenstoff und 8,9 pC. Wasserstoff enthält, also unmöglich ein reiner Körper sein kann. Auch zersetzt sich der Körper nach einiger Zeit freiwillig unter Gelbfärbung. Es zeigte sich in der Folge, dafs das Bromadditionsproduct nur dann ohne Schwierigkeit rein gewonnen werden kann, wenn absolut chemisch reines und trockenes Cholesterin angewendet und, anstatt in ätherischer, in Schwefelkohlenstofflösung operirt wird. Bei seiner bekannten sehr starken Adhäsion für viele, an sich leicht lösliche Stoffe, die es bei seiner Ausfällung mit niederreifst *), hält es, aus Gallensteinen durch Aether extrahirt, selbst nach häufigem Umkrystallisiren ans Aether-Alkohol hartnäckig Fette zurück, welche ihm nur durch zweimal wiederholtes Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Ausfällen und Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus reinem Aether-Alkohol ganz entzogen werden können.

Vermischt man eine Lösung ganz reinen entwässerten Cholesterins in Schwefelkohlenstoff mit einer verdünnten Bromlösung im gleichen Mittel, so tritt unter merklicher Temperaturerhöhung sofort Entfärbung ein, und zwar ohne Bildung von Bromwasserstoff. Der geringste Bromüberschufs zeigt sich durch nicht verschwindende Färbung an. Läfst man hierauf freiwillig verdunsten, so bleibt das Bromadditionsproduct, schwach gelblich gefärbt, zurück, kann nun aber durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Aether-Alkohol schneeweifs, rein und von bei gewöhnlicher Temperatur grofser Beständigkei terhalten werden. Es bildet kleine dünne nadelförmige Krystalle, welche sich schwer in Alkohol, leicht dagegen in Aether, gar nicht in Wasser lösen, und beim Erhitzen unter Verkohlung schmelzen. Die Analyse ergab

*) Daher von Brücke zur Reindarstellung von Pepsin benutzt. Zeitschr. f. analyt. Chemie I, 257; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1861, 789.

jetzt mit der Formel $C_{26}H_{44}OBr_2$ sehr gut übereinstimmende Resultate :

I. 0,2531 Grm. Substanz, nach Carius mit reinem Kaliumbichromat, Silbernitrat und Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre oxydirt, lieferten 0,1703 Bromsilber.

II. 0,1959 Grm. mit vorgelegtem Bleichromat verbrannt gaben 0,1457 Wasser und 0,4202 Kohlensäure.

III. 0,1886 Grm. gaben 0,1890 Wasser und 0,4043 Kohlensäure.

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
C_{26}	312	58,65	—	58,50	58,46	58,48
H_{44}	44	8,27	—	8,26	8,19	8,22
Br_2	160	30,07	30,21	—	—	30,21
O	16	3,01	—	—	—	3,09
	532	100,00				100,00.

Dieses *Cholesterindibromür* durch Behandlung mit Natriumamalgam in das erwartete *Hydrocholesterin* umzuwandeln gelang dagegen nicht, gleichgültig ob mit oder ohne Zusatz von Eisessigsäure operirt wurde. Zwar ging das Brom ohne Schwierigkeit an Natrium über, aber das neben Natriumbromür auftretende Product unterschied sich in Nichts vom Cholesterin, mit welchem es Krystallform, alle Reactionen und auch den Schmelzpunkt (147°) gemein hatte. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol wurde es getrocknet und verbrannt und lieferte Zahlen, welche gleichfalls zu der Formel $C_{26}H_{44}O$ viel besser pafsten, als zu der gehofften $C_{26}H_{46}O$:

IV. 0,1662 Grm. Substanz gaben 0,1762 Wasser und 0,5105 Kohlensäure.

V. 0,1568 Grm. lieferten 0,1684 Wasser und 0,4832 Kohlensäure.

Berechnet für				Gefunden		
				IV.	V.	Mittel
C_{26}	83,42	C_{26}	83,87	83,77	84,05	83,90
H_{46}	12,30	H_{44}	11,83	11,81	11,93	11,87
O	4,28	O	4,30	—	—	4,23
	100,00		100,00			100,00



Diese Eigenschaft des Cholesterindibromürs, sein Brom an Natrium einfach abzugeben ohne Wasserstoff dafür zu binden, hat insofern nichts Auffallendes mehr, als einige andere Körper dasselbe Verhalten zeigen; so z. B. die Bromadditionsproducte der Angelikasäure *) und Elaïdinsäure **).

Versuche, das Brom durch andere Elemente oder Radicale zu ersetzen, haben bisher nicht zu entscheidenden Resultaten geführt, gröfstentheils wohl wegen der Schwierigkeit, die dabei entstehenden Producte, unter denen stets reine Kohlenwasserstoffe aufzutreten scheinen, von einander zu scheiden; die Arbeiten in dieser Richtung werden jedoch fortgesetzt.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers;

von *Adolf Lieben* ***).

Erste Abhandlung.

Untersuchungen über den gechlorten Aether und seine Derivate.

In einer im vorigen Jahre veröffentlichten Notiz †) habe ich den allgemeinen Gang und das Ziel meiner Untersuchungen dargelegt. Die vorliegende Abhandlung umfafst

---

*) Jaffé, Zeitschr. für Chem. 1864, 719; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1864, 339.

**) Berg, Zeitschr. für Chem. 1864, 718; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1864, 341.

***) Der K. Academie der Wissenschaften zu Wien mitgetheilt in der Sitzung vom 31. October 1867.

†) Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissensch. LIV, Juli 1866 (diese Annalen CXLI, 236).

alle diejenigen Studien, die sich auf den Bichloräther und seine nächsten Derivate beziehen und gröfstentheils die Erforschung seiner Constitution zum Zwecke haben. Wie ich schon in der erwähnten Notiz angedeutet, haben diese Untersuchungen zu dem überraschenden Resultate geführt, dafs die 2 Cl, die in dem ersten Product der Einwirkung von Chlor auf Aethyläther enthalten sind, nicht symmetrisch zwischen die zwei Aethylradicale des Aethermoleculs vertheilt sind, wie nach der gewöhnlichen Vorstellung zu erwarten war, sondern dafs sie beide in einem einzigen Aethylradical enthalten sind. Daraus ergab sich auch die Nothwendigkeit, die früher übliche Nomenclatur abzuändern und das erwähnte erste, doch 2 Cl enthaltende Substitutionsproduct des Aethers mit *Bichloräther* zu bezeichnen.

Darstellung und Eigenschaften des Bichloräthers.

Die Darstellung des Bichloräthers ist zwar eine etwas zeitraubende Operation, bietet aber keine Schwierigkeiten. Da die Einwirkung des Chlors auf Aether ziemlich heftig ist und ohne Anwendung von Vorsicht leicht an dem Punkt, wo das Chlor in den Aether eintritt, selbst Feuererscheinung eintreten kann, so ist es zweckmäfsig, am Beginne der Operation den Aether auf 0° zu kühlen. Unter diesen Umständen wird das Chlor zunächst nur absorbirt und die Einwirkung beginnt erst nach einigen Stunden. Der Aether (natürlich rein und vollkommen wasserfrei) befindet sich dabei in einem Kolben oder einer Flasche, die durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen ist. Auf der einen Seite tritt das vorher gewaschene und getrocknete Chlorgas ein, auf der anderen erhebt sich eine mit angeblasenen Kugeln versehene Aufsteigröhre oder ein umgekehrter Liebig'scher Kühler, um den fortgerissenen Aetherdampf zu verdichten und zurückfliefsen zu lassen. Man läfst allmälig die Temperatur

des Aethers auf die gewöhnliche Temperatur steigen und kühlt blofs zeitweise durch Zusatz von kaltem Wasser oder von etwas Schnee, wenn der Aether sich durch die chemische Einwirkung stark erwärmt, wie diefs namentlich bei raschem Chlorstrom zeitweise eintritt. Nach einiger Zeit (die Länge der Zeit hängt von der Menge des angewandten Aethers ab, also bei 1 Kilogrm. Aether etwa nach 10 Stunden) unterbreche ich die Einwirkung des Chlors und unterwerfe das Product der Destillation aus dem Wasserbade. Ich wende das Wasserbad an, obgleich der Bichloräther nicht unter 140° siedet, weil derselbe sich beim Sieden etwas zersetzt und daher zweckmäfsigerweise nicht allzuoft zum Sieden erhitzt werden darf. Man erhält ein wasserhelles farbloses Destillat und eine gebräunte Flüssigkeit als Rückstand im Wasserbade. Das Destillat wird wieder in derselben Weise wie früher der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. Nach einiger Zeit wird die Operation wieder unterbrochen und das Product aus dem Wasserbade destillirt. Der gebräunte Rückstand wird mit dem früheren, der unterdessen in einer wohlschliefsenden Flasche aufbewahrt worden sein mufs, vereinigt, das wasserhelle Destillat neuerdings der Chloreinwirkung unterworfen u. s. w. In dieser Weise, abwechselnd mit Chlor behandelnd und destillirend, fährt man so lange fort, bis bei der Destillation im Wasserbade nichts mehr übergeht. — Die vereinten Rückstände der successiven Destillationen im Wasserbade stellen eine rauchende dunkle Flüssigkeit dar. Dieselbe wird nun aus dem Oelbade destillirt, wobei es zweckmäfsig ist etwas Platinblech in die Retorte zu bringen, und die Destillation wird unterbrochen, sobald ein in die Dämpfe tauchendes Thermometer 136° zeigt. Der dunkle Rückstand, der zum grofsen Theil aus Bichloräther besteht, wird aufbewahrt, und das farblose wasserhelle Destillat, das nichts anderes als ein Gemenge von Aether mit

Bichloräther darstellt, neuerdings mit Chlorgas behandelt. Nach mehrstündiger Einwirkung wird das Product wieder wie oben aus dem Oelbade bis 136° destillirt, der dunkle Rückstand mit dem Hauptrückstand vereinigt und das Destillat einer neuen Behandlung mit Chlor unterworfen. Gewöhnlich ist in diesem Stadium die Menge des Destillats schon so sehr verringert, dafs es nicht nöthig ist, die Reihe der Operationen, d. h. der abwechselnden Chloreinwirkung und Destillation, weiter fortzusetzen. Bei der letzten Behandlung mit Chlor streicht bald das Chlorgas unverändert durch den Aether und erfüllt sowohl die Aetherflasche wie die folgenden Theile des Apparates mit grünlicher Atmosphäre. Man unterbricht dann die Einwirkung. — Die braunschwarze Flüssigkeit, die durch Vereinigung der bei 136° gebliebenen Destillationsrückstände erhalten worden ist, wird dann der fractionirten Destillation unterworfen. Der gröfste Theil destillirt zwischen 140 und 147° und stellt mehr oder minder reinen Bichloräther dar. Während der Destillation entweicht etwas Chlorwasserstoff, die siedende Flüssigkeit bräunt sich und man erhält stets farblose wasserhelle Destillate, zugleich mit schwarzen Destillationsrückständen, die, wenn sie einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt waren. auch eine etwas dickliche Consistenz annehmen. Es ist mir niemals gelungen, ein Product von völlig constantem Siedepunkt zu erhalten. Auch findet man bei den Analysen der bei 140 bis 145° übergehenden Hauptfraction meist etwas mehr Kohlenstoff, als der Formel des Bichloräthers entspricht. Aller dieser Umstände wegen habe ich besondere Sorgfalt darauf gewendet, mich zu überzeugen, dafs die bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht blofs zufällig der Formel des Bichloräthers entsprechen, dafs hier kein Gemenge, sondern eine wohlcharacterisirte bestimmte Substanz vorliegt. Ich habe deshalb dieselbe als rein oder annähernd rein betrachtete Substanz

wiederholten Destillationen unterworfen und nach jeder Destillation das Destillat analysirt. Es zeigte sich, dafs weder Siedepunkt noch Zusammensetzung durch die Destillation erheblich verändert werden, trotz der dabei eintretenden Bräunung der siedenden Flüssigkeit; nur nimmt allerdings durch den Einflufs wiederholter Destillationen der Kohlenstoffgehalt langsam zu. Die Zersetzung durch Destillation ist also keine beträchtliche und damit der Zweifel beseitigt, als ob die untersuchte Substanz nur ein Zersetzungsproduct sei. Ich habe mich anderseits durch fractionirte Destillation und Analyse der unter 140° übergehenden Partieen überzeugt, dafs dieselben nur ein Gemenge von Aether und Bichloräther sind.

Wenn man bei der Darstellung des Bichloräthers in der angegebenen Weise verfährt, so entsteht fast kein Quadrichloräther von Malaguti und man erhält eine gute Ausbeute. Noch sei erwähnt, dafs während der ganzen Dauer der Darstellung sowie bei der Aufbewahrung das Product sorgsam vor Feuchtigkeit geschützt werden mufs, da es durch Wasser Zersetzung erleidet.

Die Analyse eines Productes, das nicht öfter destillirt worden war als zur Reindarstellung unbedingt nöthig erschien, gab folgende, der Formel $C_4H_8Cl_2O$ entsprechende Zahlen :

0,3311 Grm. Substanz lieferten 0,4077 Kohlensäure und 0,1745 Wasser.

0,464 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 0,9175 Chlorsilber und 0,0063 Silber.

100 Theile enthalten demnach :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	33,58	33,57
Wasserstoff	5,86	5,59
Chlor	49,36	49,65
Sauerstoff	—	11,19
		100,00

Die analysirte Substanz ist demnach Bichloräther. Man erhält meist bei den Analysen minder gut stimmende Zahlen als die eben angeführten; namentlich pflegt man für den Kohlenstoff etwas zu viel zu finden. Derartige Abweichungen, welche auf schwer zu trennende Verunreinigungen hindeuten, können jedoch den schon angeführten Thatsachen gegenüber keinen Zweifel an der Existenz oder Zusammensetzung des Bichloräthers erregen. Jedenfalls sind die im Folgenden zu beschreibenden zahlreichen Derivate geeignet, in dieser Hinsicht auch den letzten Zweifel schwinden zu lassen. Auf Bestimmung der Dampfdichte mufste wegen der Zersetzbarkeit der Substanz bei höherer Temperatur verzichtet werden. Das *specifische Gewicht* bei 23° wurde gleich *1,174* gefunden. Der Siedepunkt liegt bei 140 bis 145°.

Der Bichloräther stellt eine farblose wasserhelle Flüssigkeit dar, die mit leuchtender grüngesäumter Flamme brennt und einen scharfen, an Salzsäure erinnernden Geruch besitzt. Er reagirt neutral, aber der auf blauem Lackmuspapier gemachte Fleck wird an der Luft (wohl durch Einwirkung der Feuchtigkeit) schnell roth.

Wasser zersetzt den Bichloräther sehr leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet sich Salzsäure und die wässerige Lösung nimmt zugleich einen einigermafsen an Aldehyd erinnernden, aber doch viel schärferen und reizenderen Geruch an. Wenn man die wässerige Lösung destillirt, so tritt der erwähnte characteristische Geruch bei den flüchtigen Fractionen am Stärksten hervor; dieselben werden auch wie Aldehydlösungen durch Kali verharzt und geben mit ammoniakalischem Silbernitrat einen Silberspiegel. Trotzdem ist bestimmt kein Aldehyd darin enthalten. Der Siedepunkt der flüchtigen Fraction sinkt auch bei wiederholter fractionirter Destillation kaum unter 80°, und wenn man dieselbe mit Aether mengt und Ammoniak einleitet, so

erhält man keine Spur Aldehydammoniak. Ich werde später ausführlicher auf die Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser zurückkommen. Hier sei nur noch erwähnt, dafs, wenn man den Bichloräther mit Kalilauge statt mit Wasser behandelt, oder Kali zusetzt nachdem man zuerst mittelst Wasser den Bichloräther zersetzt hat, in beiden Fällen eine sehr energische Reaction eintritt. Die Flüssigkeit schwärzt sich, es scheidet sich Chlorkalium zugleich mit etwas harzartiger Masse aus und, wenn man destillirt, erhält man *Alkohol* im Destillat. Im alkalischen Destillationsrückstand konnte Essigsäure nachgewiesen werden.

Mit dem Bichloräther isomere Körper.

Man kennt zwei mit dem Bichloräther isomere Körper. Der eine ist das *Aethylidenoxychlorür*, das ich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd erhalten habe *), der andere ist das von d'Arcet durch Einwirkung von Chlor auf rohes ölbildendes Gas dargestellte *Chlorätheral* **).

Ersterer Körper siedet bei 116 bis 117° und destillirt ohne Bräunung und ohne Zersetzung; auch sein specifisches Gewicht ist geringer als das des Bichloräthers. Die Constitution des Aethylidenoxychlorürs kann bei dem Umstande, dafs es durch eine einfache Reaction aus Aldehyd entsteht und bei Zerlegung mit Wasser wieder glatt Aldehyd liefert, nicht zweifelhaft sein. Es hat durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure eine theilweise Ersetzung des Sauerstoffs im Aldehyd durch Chlor stattgefunden, und da ein Atom Sauerstoff (O=16) untheilbar ist, so mufsten, um die Bildung eines zwischen Aldehyd und Aethylidenchlorür intermediären

---

*) Compt. rend. XLVI, 662; 1858 (diese Annalen CVI, 336).

**) Ann. chim. phys. LXVI, 108; 1837 (diese Annalen XXVIII, 82).

Productes möglich zu machen, zwei Molecule Aldehyd an der Reaction Theil nehmen. Das Aethylidenoxychlorür mufs demnach durch die rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\Cl\end{matrix}\right.\\O\\C\left\{\begin{matrix}Cl\\H\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

ausgedrückt werden.

Was das d'Arcet'sche Chloräthéral betrifft, so hat zuerst Regnault die Vermuthung ausgesprochen, dafs dasselbe nicht sowohl aus dem Aethylengas als vielmehr aus beigemengtem Aetherdampf durch Einwirkung von Chlor entstanden sei. Seither findet man das Chloräthéral in den meisten Handbüchern als einfach-gechlorten Aether aufgeführt, und diese Meinung hat sich so sehr Geltung verschafft, dafs selbst, nachdem ich durch Einwirkung von Chlor auf Aether das wirkliche erste Substitutionsproduct dargestellt und beschrieben hatte, in neuen Lehrbüchern das d'Arcet'sche Chloräthéral ohne Weiteres mit dem von mir dargestellten Bichloräther für identisch erklärt wird. Ich halte diese Identificirung für unzulässig. Das Chloräthéral zeigt nach d'Arcet einen constanten Siedepunkt bei 180°, also um circa 38° höher als der Bichloräther. Während ferner der letztere Körper sich beim Sieden bräunt und theilweise zersetzt, so erwähnt nicht nur d'Arcet nichts Aehnliches bei seinem Chloräthéral, sondern führt sogar eine genau stimmende Dampfdichtebestimmung an, die er damit ausgeführt. Der Geruch des Bichloräthers ist scharf und greift selbst die Augen an, während das Chloräthéral einen süfslich ätherartigen Geruch besitzen soll.

So unvollständig nun auch die Beschreibung des Chloräthérals ist, so sind doch alle Eigenschaften, die d'Arcet

Bei zu starker Kühlung oder bei zu langsamem Tropfen des Bichloräthers, was ungefähr auf dasselbe herauskommt, hört manchmal die Reaction auf. Man unterbricht dann die Einwirkung des Bichloräthers, zieht den Recipienten aus dem Schnee und leitet die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur wieder ein. Unterläfst man diese Vorsicht, so kann es vorkommen, dafs sich eine gröfsere Menge noch nicht zur Reaction gekommenen Bichloräthers neben dem Zinkäthyl ansammelt und dann plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit einwirkt.

Unter allen Umständen nimmt die Reaction gegen Ende, wenn einmal der gröfste Theil des Bichloräthers eingetragen ist und reagirt hat, an Energie ab, wohl aus dem Grunde, weil das noch vorhandene Zinkäthyl sich dann in viel gröfserer Verdünnung befindet als am Anfange der Reaction. Man zieht daher den Recipienten aus dem Schnee und führt die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende. Man erkennt das Ende daran, dafs die letzten Tropfen Bichloräther selbst auf die etwas erwärmte Flüssigkeit keine Einwirkung mehr äufsern. Die Menge des so verbrauchten Bichloräthers stimmt fast genau mit der theoretisch berechneten überein. Auf $^1/_2$ Molecul Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ kommt 1 Molecul Bichloräther $C_4H_8Cl_2O$. Man läfst zur totalen Vervollständigung der Reaction die roth gewordene Flüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln noch 1 bis 2 Stunden stehen, oder erwärmt sie auch wohl gelinde im Wasserbade; schliefslich behandelt man sie mit Wasser. Im Falle noch Gasentwickelung und Zinkoxydhydratabscheidung stattfindet, wird zur Lösung des letzteren etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt; dann werden die beiden Schichten getrennt und die leichtere Oelschicht noch mit Wasser gewaschen. Die wässerige Schicht stellt eine Chlorzinklösung dar. Aus dem gewaschenen Rohproduct wird nun zunächst durch fractio-

nirte Destillation der Aether abdestillirt und dann der Rückstand in einem mit einem aufsteigenden Liebig'schen Kühler verbundenen Kolben mit ziemlich concentrirter *wässeriger* Kalilösung durch mindestens 6 Stunden gekocht. Die Behandlung mit Kali hat lediglich den Zweck, etwa noch vorhandenen Bichloräther zu zerstören. In der schon angeführten Arbeit, in der ich zuerst mit Bauer die Darstellung des Aethylchloräthers beschrieben habe, haben wir zum Zwecke der Reinigung *alkoholische* Kalilösung angewendet. Ich habe jedoch seitdem die Erfahrung gemacht, dafs der Aethylchloräther selbst von alkoholischer Kalilösung, wenn auch nur langsam, angegriffen wird, während er der Einwirkung wässeriger Kalilösung vollkommen widersteht. — Nach dem Sieden mit Kalilauge findet man in dem Kolben zwei dunkelgefärbte Schichten über einander gelagert. Man destillirt ab ohne sie zu trennen, und wechselt nur von Zeit zu Zeit die Vorlage. Man erhält Destillate, die stets aus zwei Schichten bestehen. In den ersten Fractionen bildet das Wasser die schwerere untere Schicht, in den letzten ist es umgekehrt. Man hat daher als Product der Reaction wenigstens zwei Substanzen bekommen, die sich durch ihren Geruch nicht minder wie durch ihr specifisches Gewicht von einander unterscheiden. Diejenige, die den niedrigeren Siedepunkt besitzt und zugleich leichter ist als Wasser, d. i. der Aethylchloräther, ist in bei weitem reichlicherer Menge vorhanden als die zweite, specifisch schwerere Substanz. — Der rohe Aethylchloräther, der noch einerseits mit etwas Aether, anderseits mit der erwähnten höher siedenden Substanz verunreinigt ist, auch wohl etwas Alkohol enthalten kann, der durch Einwirkung des Kali's auf Bichloräther entsteht, wird vom Wasser, auf dem er schwimmt, getrennt, nochmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, endlich der fractionirten Destillation unterworfen. Die Fraction, die

schliefslich von 138 bis 144° übergeht, stellt ziemlich reinen Aethylchloräther dar. Ich habe der Beschreibung der Eigenschaften, wie ich sie in der citirten, in Gemeinschaft mit Bauer ausgeführten Arbeit geliefert habe, nur beizufügen, dafs, während dort der Siedepunkt bei 137° angegeben ist, ich ihn in mehreren seitdem vorgenommenen Bereitungen stets um einige Grade höher, nämlich bei circa 141° fand. Aufser der etwas verschiedenen Reinigungsmethode weifs ich sonst keinen Grund für die Verschiedenheit des Siedepunkts anzugeben. Den Analysen nach zu schliefsen, war die Substanz in beiden Fällen rein. Man weifs übrigens, dafs die Analyse in vielen Fällen (je nach der Natur der Verunreinigungen) ein trügerischer Mafsstab für die Beurtheilung der Reinheit einer Substanz ist, und ich glaube überhaupt, dafs in den häufigen Fällen, wo man auf die Methode der fractionirten Destillation angewiesen ist, man sich meistens selbst täuscht, wenn man die mit Hülfe dieser Methode isolirten Substanzen auf Grund einer übereinstimmenden Analyse für völlig rein hält.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Bichloräther.

Auch diese Reaction ist in der citirten Abhandlung bereits beschrieben worden. Bei der Reindarstellung des Methylchloräthers dürfte aus denselben Gründen, wie oben beim Aethylchloräther, wässerige Kalilösung den Vorzug vor alkoholischer verdienen.

Einwirkung von alkoholischer Kalilösung oder von Natriumäthylat auf Bichloräther.

Eine concentrirte Lösung von Aetzkali in Alkohol wirkt auf Bichloräther ganz in derselben Weise ein und liefert ganz dieselben Producte, wie mit Alkohol getränktes Natriumäthylat. Letzteres ist in der Anwendung vorzuziehen. Ich

werde daher im Folgenden nur die Einwirkung des letzteren beschreiben und bemerke ausdrücklich, dafs die Beschreibung richtig bleibt, auch wenn der Leser überall, wo von „Natriumäthylat“ die Rede ist „alkoholische Kalilösung“ gesetzt denkt. Der einzige Unterschied ist der, dafs die Reactionen mit alkoholischer Kalilösung etwas weniger nett sind.

Aethoxylchloräther. — Wenn man den Krystallbrei von Natriumäthylat, den man durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol erhält, successive in kleinen Portionen in Bichloräther einträgt, so findet eine energische Reaction, sofortige Abscheidung von Chlornatrium, und namentlich am Beginne der Reaction starke Wärmeentwickelung statt. Es ist daher gut, das Kölbchen, in dem sich der Bichloräther befindet, von Aufsen mit Wasser zu kühlen. Die Reaction ist übrigens bei weitem nicht so heftig wie die durch Zinkäthyl hervorgebrachte; auch findet durchaus keine Gasentwickelung dabei statt. — Nachdem die berechnete Menge, nämlich 1 Mol. Natriumäthylat NaC_2H_5O auf 1 Mol. Bichloräther $C_4H_8Cl_2O$, eingetragen worden ist, wobei man bemerkt, dafs der scharfe Geruch des Bichloräthers sich in einen angenehm erfrischenden verwandelt, setzt man das Kölbchen, das die Mischung enthält, mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung und erhitzt durch circa 6 Stunden im Wasserbade, um die Reaction zu vollenden. Man behandelt dann mit Wasser und trennt das dadurch abgeschiedene Oel von der wässerigen Lösung. Letztere enthält Chlornatrium, doch kein Salz einer organischen Säure.

Das durch Wasser abgeschiedene braungelb gefärbte Oel wird zur Reinigung mit ziemlich concentrirter wässeriger Kalilösung durch etwa 5 Stunden in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kölbchen gekocht, dann vom Kali getrennt und um es von Alkohol zu befreien zuerst mit Wasser,

dann mit Chlorcalciumlösung gewaschen. Schliefslich wird es mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Der gröfste Theil geht zwischen 156 und 160° über. Man sieht daher, dafs in der Reaction hauptsächlich nur *ein* Product entstanden ist. Die folgenden Analysen zeigen, dafs diefs Product, das ich *Aethoxylchloräther* nenne, der Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl \cdot C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ entspricht.

I. 0,2968 Grm. eines mit Anwendung von alkoholischer Kalilösung dargestellten Productes gaben 0,5056 Kohlensäure und 0,2287 Wasser.

II. 0,5729 Grm. eines mit Anwendung von Natriumäthylat dargestellten Productes, das bei 156 bis 158° destillirte, lieferten 0,9771 Kohlensäure. (Die Wasserbestimmung ging verloren.)

III. Dieselbe Bereitung. Fraction, die bei 158 bis 161° destillirte. 0,5141 Grm. lieferten 0,8768 Kohlensäure und 0,3925 Wasser.

IV. Andere Bereitung mittelst Natriumäthylat. Fraction, die bei 157°,5 destillirte. 0,4457 Grm. lieferten 0,7636 Kohlensäure und 0,341 Wasser.

V. Andere Bereitung mittelst Natriumäthylat. Fraction 157 bis 159°. 0,325 Grm. lieferten 0,5553 Kohlensäure und 0,247 Wasser.

VI. Dieselbe Bereitung wie in V. Fraction 157 bis 158°. 0,3985 Grm. lieferten 0,6917 Kohlensäure und 0,3082 Wasser.
0,4742 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 0,4606 Chlorsilber und 0,0056 Silber.

100 Theile enthalten demnach :

	gefunden						berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Kohlenstoff	46,46	46,51	46,51	46,72	46,60	47,34	47,21
Wasserstoff	8,37	—	8,48	8,50	8,44	8,59	8,52
Chlor	—	—	—	—	—	24,41	23,28
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	20,99
							100,00.

Die mitgetheilten Analysen, deren Zahl ich noch hätte vermehren können, lassen wohl an der Zusammensetzung

der Substanz, d. i. des Aethoxylchloräthers, keinen Zweifel. Man wird in der Wahl einer den Analysen entsprechenden Formel um so weniger schwanken können, wenn man sich einerseits die Entstehung der Substanz durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Bichloräther, und anderseits ihre gleich zu besprechende weitere Umwandlung in Biäthoxyläther gegenwärtig hält. Trotzdem wird man aus obigen Analysen den weiteren Schlufs ziehen müssen, dafs der Aethoxylchloräther, obwohl er in wiederholten Bereitungen stets denselben fast constanten Siedepunkt zeigte, doch niemals völlig rein erhalten worden ist. Für den Kohlenstoff wurde immer zu wenig, für das Chlor zu viel gefunden, und selbst die ziemlich scharfe Uebereinstimmung, welche die sub VI für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werthe mit den aus der Formel berechneten zeigen, darf wohl nicht als Beweis völliger Reinheit der analysirten Substanz gelten, da der gefundene Chlorgehalt nicht genau mit dem berechneten stimmt. Es handelt sich hier offenbar um eine Verunreinigung mit einer chlorreicheren Substanz, die durch fractionirte Destillation nicht vollkommen beseitigt werden kann. (Diese Substanz ist vielleicht identisch mit der chlorhaltigen Substanz von irritirendem Geruch, die sich durch Einwirkung von Wasser auf Bichloräther bildet und von der später die Rede sein wird.) Ich habe aus diesem Grunde darauf verzichtet, das specifische Gewicht und die Dampfdichte des Aethoxylchloräthers zu bestimmen, und mich darauf beschränkt, seine Existenz und Zusammensetzung festzustellen.

Der Aethoxylchoräther ist eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem erfrischendem Geruch, die bei 157 bis 158° siedet, schwerer ist als Wasser (während der Aethylchloräther leichter ist als Wasser) und durch wässerige Kalilauge selbst beim Sieden nicht angegriffen wird. Seine Entstehung aus Bichloräther in der be-

schriebenen Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaC_2H_5O = \left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl.C_2H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Biäthoxyläther. — Wenn man statt 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Bichloräther einwirken zu lassen, wie diefs oben geschehen ist, einen Ueberschufs von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilösung anwendet und das Gemenge im Wasserbade erhitzt, so bleibt die Reaction nicht bei der Bildung des Aethoxylchloräthers stehen, sondern schreitet weiter, indem auch das zweite Atom Chlor des Bichloräthers gegen Aethoxyl C_2H_5O ausgetauscht wird. Diese zweite Reaction vollzieht sich jedoch nur sehr langsam. Ich habe folgendes Verfahren am Zweckmäfsigsten gefunden.

Man bereitet zuerst Aethoxylchloräther *) und schliefst ihn mindestens mit der berechneten Menge oder auch mit einem Ueberschufs von Natriumäthylat in Form eines Krystallbreies in Glasröhren ein. Die zugeschmolzenen Röhren werden hierauf im Oelbade bei 140 bis 150° durch circa 30 Stunden erhitzt. Sie enthalten dann einen reichlichen Niederschlag von Chlornatrium und eine klare gelbe Flüssigkeit. Beim Oeffnen zeigt sich, dafs sich keine Spur von Gas bei der Reaction gebildet hat. Man behandelt nun mit Wasser und trennt die dadurch abgeschiedene, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von der wässerigen Lösung, die aufser Alkohol noch caustisches Natron und Chlornatrium enthält. Die abgeschiedene Flüssigkeit, die sich durch an-

*) Wenn man wenig Zeit hat, so kann man auch die Bereitung des Zwischenproductes übergehen und statt seiner den Bichloräther selbst verwenden, indem man natürlich eine entsprechend gröfsere Menge Natriumäthylat (etwas mehr als 2 Mol. NaC_2H_5O auf 1 Mol. $C_4H_8Cl_2O$) in den Röhren mit ihm zusammenbringt. Das weitere Verfahren bleibt dasselbe.

genehmen Geruch auszeichnet, wird dann noch mit Wasser und mit Chlorcalciumlösung gewaschen, endlich mit Chlorcalcium getrocknet. Der fractionirten Destillation unterworfen erweist sich das Product als ein Gemenge zweier Substanzen, wovon die eine, die gegen 170° siedet, bei Weitem den Hauptbestandtheil ausmacht, die andere bei etwa 70° siedende nur in kleiner Menge vorhanden ist. Bei den Destillationen ist es zweckmäfsig, um das Stofsen beim Sieden zu vermeiden, etwas Platinblech in das Destillationskölbchen zu bringen.

Die flüchtigere, etwas über 70° siedende Substanz besitzt einen höchst angenehmen Fruchtgeruch, ist leichter als Wasser, damit nicht mischbar, scheint sich aber in einem Ueberschufs zu lösen. Diese Eigenschaften deuten auf Essigäther hin. Auch die Resultate der Analyse stimmen annähernd damit überein; nur wurde stets etwas mehr Wasserstoff gefunden, als der Formel des Essigäthers entspricht. Durch Zusatz von geschmolzenem Chlorcalcium wird die Substanz dickflüssig, kann jedoch schon durch Erhitzen im Wasserbade wieder davon abdestillirt werden. Natrium entwickelt daraus Wasserstoff, indem sich die Flüssigkeit zugleich in eine feste weifse Masse verwandelt; setzt man dann Wasser zu, so löst sich die feste Substanz auf und es scheidet sich eine obere Flüssigkeitsschicht ab.

Die geringen Mengen, die mir bisher von dieser Substanz zu Gebote standen, haben mir noch nicht gestattet, ihre Natur mit einiger Sicherheit festzustellen.

Das Hauptproduct der Reaction zwischen Aethoxylchloräther und Natriumäthylat ist, wie schon erwähnt, eine zwischen 162 und 171°, und zwar am Reichlichsten von 166 bis 169° destillirende wasserhelle Flüssigkeit. Die mit derselben vorgenommenen Analysen führten zu Resultaten, welche, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersicht-

lich ist, sehr annähernd der Formel des Biäthoxyläthers $\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5O)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ entsprechen.

I. 0,4116 Grm. einer zwischen 162 und 167⁰ aufgefangenen Fraction lieferten 0,8854 Kohlensäure und 0,3995 Wasser.

II. 0,3741 Grm. einer von 167 bis 171⁰ aufgefangenen Fraction derselben Bereitung lieferten 0,8003 Kohlensäure und 0,367 Wasser.

III. 0,4885 Grm. einer von 166 bis 169⁰ aufgefangenen Fraction einer anderen Bereitung lieferten 1,05 Kohlensäure und 0,4832 Wasser.

IV. 0,3693 Grm. einer von 166 bis 169⁰ aufgefangenen Fraction einer dritten Bereitung lieferten 0,7919 Kohlensäure und 0,3685 Wasser.

100 Theile enthalten demnach :

	gefunden				berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	58,66	58,34	58,62	58,48	59,26
Wasserstoff	10,78	10,90	10,99	11,08	11,11
Sauerstoff	—	—	—	—	29,63
					100,00.

Die Analysen zeigen, dafs die Substanz nicht vollkommen rein ist, und in der That erwiesen sich bei genauer Untersuchung sämmtliche Producte, deren Analysen mitgetheilt sind, als noch *chlorhaltig.* Ob der Chlorgehalt und dem entsprechend der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt von etwas beigemengtem noch unzersetztem Aethoxylchloräther herrührt, oder ob er einer Verunreinigung mit jenem chlorhaltigen Körper, der die Reindarstellung des Aethoxylchloräthers so sehr erschwert, zuzuschreiben ist, vermag ich nicht anzugeben. Es gelingt jedoch durch Behandlung mit metallischem Natrium, den verunreinigenden chlorhaltigen Körper zu zerstören und den Biäthoxyläther vollkommen rein zu erhalten. Anderthalbstündiges Kochen des unreinen Productes mit metallischem Natrium in einem Apparate, der die

entweichenden Dämpfe condensirt zurückfliefsen liefs, war zu diesem Zwecke genügend. Das Natrium verwandelt sich dabei theilweise in voluminöse salzartige Krusten, die, wie spätere Untersuchung zeigte, wesentlich nur aus Chlornatrium bestehen. Die von dem festen Rückstand abdestillirte wasserhelle Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Fast die ganze Menge ging nun in den engen Grenzen von 166 bis 169° über, und man erhielt bald ein Product von fast constantem Siedepunkt bei 168°, das keine Spur Chlor mehr enthielt. Die folgenden Analysen zeigen, dafs diefs Product reiner Biäthoxyläther ist.

I. 0,3232 Grm. einer bei 167°,5 aufgefangenen Fraction lieferten 0,7035 Kohlensäure und 0,3268 Wasser.

II. 0,2874 Grm. einer bei 168°,5 aufgefangenen Fraction lieferten 0,6243 Kohlensäure und 0,2876 Wasser.

100 Theile enthalten demnach :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	59,36	59,24	59,26
Wasserstoff	11,21	11,12	11,11
Sauerstoff	—	—	29,63
			100,00.

Die Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas' Verfahren gab folgende Resultate :

Auf 0° reducirter Barometerstand	759^{mm}
Temperatur der Wage	22°,5
Temperatur beim Zuschmelzen des Ballons . .	230°
Gewichtsüberschufs	0,6783 Grm.
Volum des Ballons	233,6 CC.
Gefundene Dampfdichte	5,83.

Die aus der Formel des Biäthoxyläthers $\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5O)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ berechnete Dampfdichte ist = 5,6. Der kleine Unterschied, der offenbar keinen Zweifel an der Richtigkeit obiger Formel erregen kann, rührt wahrscheinlich nur von etwas zu rascher

Ausführung der Dampfdichtebestimmung her, indem der Inhalt des Ballons beim Zuschmelzen vielleicht noch nicht vollkommen die Temperatur des Oelbades angenommen haben mochte.

Der *Biäthoxyläther* ist eine farblose wasserhelle, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 168⁰ siedet und deren specifisches Gewicht bei 21⁰ zu 0,8924 gefunden wurde. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl.C_2H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaC_2H_5O = \left.\begin{matrix}C_2H_3.C_2H_5O.C_2H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Was die Constitution des Biäthoxyläthers betrifft, so kann man ihn, wie diefs die Formel ausdrückt, als Aether betrachten, in dem 2 At. Wasserstoff durch Aethoxyl vertreten sind. Man kann seine Formel aber auch

$$\left.\begin{matrix}C_2\ddot{H}_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 = C_2\ddot{H}_3\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

schreiben *), wonach er als acetalartige Substanz, als das dem nicht existirenden Glycerin $C_2\ddot{H}_3(OH)_3$ entsprechende

*) Die Formel $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ für den Biäthoxyläther ist natürlich *nur* dann möglich, wenn dem Bichloräther, wie diefs hier vorausgesetzt ist, die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt. Wenn der Bichloräther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ hätte, so müfste der Biäthoxyläther durch $\left.\begin{matrix}C_2H_4C_2H_5O\\C_2H_4C_2H_5O\end{matrix}\right\}O$ ausgedrückt werden. Ich ziehe es vor, obgleich der Beweis für die Richtigkeit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ des Bichloräthers erst im weiteren Verlaufe der Abhandlung beigebracht werden wird, schon hier und überall, wo ich die Formel neuer Derivate des Bichloräthers mittheile, die als richtig erkannten rationellen Formeln statt der empirischen zu gebrauchen, um dem Leser die Mühe zu sparen, nach Durchlesung der ganzen Abhandlung wieder auf jeden einzelnen Körper zurückzukommen und im Sinne der schliefslich gewonnenen Einsicht alle Formeln umzuschreiben.

Triäthylin erscheint. Der von Kay aus Chloroform dargestellte s. g. basische Ameisensäureäther $\overset{\prime\prime}{C}H(OC_2H_5)_3$, der bei 146° siedet, läfst sich vielleicht als homolog ansehen.

Einwirkung von alkoholischer Kalilösung oder von Natriumäthylat auf Aethylchloräther.

Diese Einwirkung vollzieht sich genau unter denselben Bedingungen, unter denen die eben beschriebene Einwirkung derselben Agentien auf Aethoxylchloräther und dessen Umwandlung in Biäthoxyläther stattfindet; nur geht sie etwas leichter von statten und es bedarf nicht erst der Einwirkung des Natriums, um ein reines Product zu erhalten.

Der Aethylchloräther wird mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter breiartiger alkoholischer Kalilösung oder Natriumäthylats in Glasröhren eingeschmolzen und dann durch 20 bis 30 Stunden bei 140° erhitzt. Man behandelt dann mit Wasser, in dem sich die reichlich abgesetzten Krystalle von KCl oder NaCl lösen, wascht die dadurch abgeschiedene obere Flüssigkeitsschicht mit Wasser oder mit Chlorcalciumlösung, trocknet sie mit Chlorcalcium und unterwirft sie der fractionirten Destillation. Gerade so wie bei der Darstellung des Biäthoxyläthers erhält man auch hier zwei Producte. Die Natur des flüchtigeren, etwas unter 70° siedenden Products habe ich nicht mit Sicherheit festgestellt, da man es nur in kleiner Menge erhält; doch haben die Analysen dargethan, dafs es mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält als das entsprechende, durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethoxylchloräther erhaltene flüchtige Product. Es scheint bei Vergleichung der in dem einen und im anderen Falle erhaltenen analytischen Resultate, dafs das aus Aethylchloräther erhaltene Product an der Stelle Aethyl enthält, wo das aus Aethoxylchloräther dargestellte die Gruppe Aethoxyl enthält, dafs also das Molecul des letzteren

sich durch den Mehrgehalt von einem O von dem des ersteren Products unterscheidet.

Das Hauptproduct der Reaction ist eine bei circa 147° siedende farblose wasserhelle Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und einen angenehmen ätherartigen Geruch besitzt.

Die folgende Analyse zeigt, dafs diese Substanz, die ich *Aethyläthoxyläther* nenne, der Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3 . C_2H_5 . C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$ entspricht.

0,3329 Grm. gaben 0,801 Kohlensäure und 0,371 Wasser.

100 Theile enthalten demnach :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	65,62	65,75
Wasserstoff	12,38	12,33
Sauerstoff	—	21,92
		100,00.

Die Entstehung des Aethyläthoxyläthers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + KC_2H_5O = \left.\begin{matrix} C_2H_3 . C_2H_5O . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Einwirkung von Natriummethylat auf Bichloräther.

Methoxylchloräther. — Die Reaction zwischen Natriummethylat und Bichloräther findet genau in derselben Weise statt wie die schon beschriebene von Natriumäthylat. Ich hätte daher für die Darstellung des Methoxylchloräthers nur zu wiederholen, was gelegentlich des Aethoxylchloräthers gesagt worden ist. Die Behandlung des Rohproducts mit wässeriger Kalilauge ist auch in diesem Falle nothwendig. Durch fractionirte Destillation des mit Kali gereinigten, dann gewaschenen und getrockneten Products kann man dasselbe in eine etwas unter 70° siedende, eine bei circa 137° siedende und eine oder mehrere höher siedende (der Siedepunkt steigt bis über 160°) Substanzen zerlegen. Das Haupt-

product ist die bei 137⁰ siedende Substanz; sowohl die flüchtigere als die höher siedende treten nur in geringen Mengen auf. Bemerkenswerth ist es, dafs beide, sowohl die flüchtigere als die höher siedende, kohlenstoffreicher sind als die bei 137⁰ siedende Substanz. Dadurch wird um so sicherer die Möglichkeit einer Täuschung ausgeschlossen in Bezug darauf, ob die bei 137⁰ siedende Substanz ein blofses Gemenge von annähernd constantem Siedepunkt, oder ein reiner Körper sei. Die Analysen des bei circa 137⁰ siedenden Hauptproducts zeigen, dafs dasselbe *Methoxylchloräther*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . CH_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \text{ ist.}$$

I. 0,5479 Grm. gaben 0,8718 Kohlensäure und 0,3889 Wasser.

II. 0,4833 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,7696 Kohlensäure und 0,3445 Wasser.

0,4499 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,4636 Chlorsilber und 0,0041 Silber.

100 Theile enthalten demnach :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	43,39	43,42	43,32
Wasserstoff	7,88	7,92	7,94
Chlor	—	25,79	25,63
Sauerstoff	—	—	23,11
			100,00.

Das specifische Gewicht des Methoxylchloräthers wurde bei 13⁰,5 zu 1,056 gefunden.

Selbst die etwas höher als 137⁰, etwa bis 143⁰ aufgefangenen Destillationsfractionen weichen in ihrer Zusammensetzung nur wenig von der des Methoxylchloräthers ab. Es kommt diefs vielleicht nur daher, dafs der Unterschied in der Zusammensetzung des Methoxylchloräthers und der höher siedenden Substanz kein sehr beträchtlicher ist. Die Entstehung des Methoxylchloräthers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCH_3O = \left.\begin{matrix}C_2H_3 . Cl . CH_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Es ist einleuchtend, dafs die im Vorstehenden beschriebenen, durch Einwirkung von Natriumäthylat oder Natriummethylat auf Bichloräther und Aethylchloräther erhaltenen Producte als Repräsentanten ganzer Reihen von Körpern gelten können, die eine analoge Constitution besitzen und sich auf ähnliche Weise darstellen lassen werden. Es genügt zu diesem Zwecke, die aus anderen Alkoholen dargestellten Natriumverbindungen, ferner anderseits statt Aethylchloräther, Methylchloräther u. s. w. für die Reaction zu verwenden. Die dargestellten und noch darzustellenden Verbindungen gehören einer der drei Reihen an, deren allgemeine Formeln hier folgen :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3 . Cl . C_nH_{2n+1}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

z. B. Aethoxylchloräther, Methoxylchloräther.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3 . C_mH_{2m+1}O . C_nH_{2n+1}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

z. B. Biäthoxyläther, wo $m = n = 2$ ist.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3 . C_mH_{2m+1} . C_nH_{2n+1}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

z. B. Aethyläthoxyläther.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen habe ich gelegentlich des Biäthoxyläthers schon eine Andeutung gegeben. Es ist hier namentlich die Frage interessant, ob die im Aethermolecul und speciell in einem Aethylradical für Wasserstoff substituirten Gruppen (Aethoxyl, Methoxyl) auf eine besonders innige Weise mit dem Rest C_2H_3 verbunden sind, oder ob sie nur in ähnlicher Weise damit zusammenhängen, wie jene Gruppe C_2H_5O, die den unangegriffenen Theil des ursprünglichen Aethermoleculs darstellt. Mit anderen Worten : man kann fragen, ob die Umwandlung des Aethers in Aethoxylchloräther oder in Biäthoxyläther als ein *synthetischer* chemischer Procefs, als eine wahre Synthese zu betrachten sei, oder ob nicht.

Die Chemiker haben das Wort Synthese nicht immer in derselben Bedeutung gebraucht. In der weitesten Bedeutung des Wortes wäre jede chemische Verbindung, oder, genauer bezeichnet, jede durch einen chemischen Procefs bewirkte Umwandlung eines einfacheren in ein complicirteres Molecul als Synthese zu betrachten. Gelingt es, die Verbindung aus den Elementen darzustellen (ein Problem, das bekanntlich für die organischen Verbindungen nicht unlösbar schien), so wäre die Synthese eine vollständige. Die Darstellungen des Aethers $C_4H_{10}O$, oder des Essigäthers $C_4H_8O_2$ aus Alkohol C_2H_6O, des Triäthylamins $C_6H_{15}N$ aus Aethylamin C_2H_7N und Jodäthyl C_2H_5J, u. s. w. müssen in diesem Sinne als Synthesen gelten. Gewöhnlich jedoch unterlegt man dem Wort Synthese eine etwas eingeschränktere Bedeutung, ohne dafs sich genau bezeichnen liefse, wo im Sinne der verbreitetsten Ansicht die Grenzlinie liegt, hinter der die Synthese anfängt. Im Allgemeinen bezeichnet man wohl nur solche aus einfachen Substanzen dargestellte complicirtere Verbindungen als Synthesen, welche eine ziemliche Stabilität besitzen und bei der Einwirkung diverser Reagentien sich nicht wieder in jene einfacheren Substanzen zerlegen lassen, mit deren Hülfe sie dargestellt worden sind. Nach dem herrschenden Uebereinkommen betrachtet man die oben angeführten Beispiele, die Bereitungen des Aethers, Essigäthers, Triäthylamins in Bezug auf die als Ausgangspunkt dienenden Aethylverbindungen nicht als Synthesen. Man hat sich auch, wenigstens bis in die neueste Zeit, geweigert, die Darstellung der Alkoholradicale, also der unter den Namen Methyl, Aethyl u. s. w. bekannten Kohlenwasserstoffe als Synthese anzusehen, obgleich die von Laurent und Gerhardt vorgeschlagenen und bald auch angenommenen Formeln ihre gröfsere moleculare Complication im Vergleich zu den ein-

facheren zur Bereitung dienenden Verbindungen deutlich machten.

Auf der anderen Seite betrachtet man vielfach die Darstellungen der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas, des Alkohols aus Aethylen, der Glycolsäure aus Essigsäure, der Aepfelsäure aus Bernsteinsäure u. s. w. als wahre Synthesen. Man darf wohl fragen, ob es leichter sei, aus Aether Alkohol darzustellen, als Kohlenoxyd aus Ameisensäure zu bereiten? und wenn die Bildung des Aethers aus Alkohol keine Synthese ist, warum die Bereitung der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas als solche betrachtet werden müsse?

Ehe ich diese Betrachtungen fortsetze, will ich eine Reaction mittheilen, die ich mit dem Biäthoxyläther vorgenommen habe und welche nach meiner Meinung die vorhin aufgeworfene Frage, ob die Darstellung des Biäthoxyläthers aus Bichloräther und mittelbar aus Aether als Synthese aufzufassen sei, beantwortet. Mir scheint diese Reaction — gerade weil sie sich auf einen Körper bezieht, bei dem man zweifeln kann, ob er als synthetisch oder nicht als synthetisch gebildet zu betrachten sei — auch insofern instructiv, als sie darauf hinweist, in welcher Weise am Zweckmäfsigsten eine präcise Definition des Ausdrucks Synthese gefafst werden sollte.

Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure konnte entweder darin bestehen, den mit Theilnahme von vier Aethylradicalen aufgeführten complicirten Bau des Biäthoxyläthermoleculs zu zerstören und in einfache Aethylverbindungen zu spalten, oder sie konnte möglicherweise den Biäthoxyläther zu Biäthyläther reduciren und im Ueberschusse einwirkend die Producte liefern, welche Jodwasserstoffsäure mit Biäthyläther giebt.

10 Grm. reinen Biäthoxyläthers wurden mit 60 Grm. wässeriger Jodwasserstoffsäure sp. G. 1,7 in ein Rohr eingeschlossen. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich und bildeten eine homogene klare rothe Lösung. Die Röhre wurde nun zuerst über 3 Stunden im Wasserbade, dann noch 6 Stunden bei 130° im Oelbade erhitzt. Es bildete sich keine Spur von Gas; doch zeigte ein dunkler, ähnlich wie Jod aussehender Niederschlag, der sich ausgeschieden hatte, dafs überhaupt eine Reaction stattgefunden hatte. Der ausgegossene Röhreninhalt wurde mit Kalilauge gesättigt, wobei man erst eines schweren Oels gewahr wurde, das alsbald zu dem erwähnten dunklen Niederschlag hinabsank. Die überstehende wässerige alkalische Lösung wurde getrennt, und das mit der kohligen Substanz gemengte Oel unter Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen, wobei der Wasserdampf die Destillation und Trennung des Oeles von der festen Substanz erleichtern sollte. Es destillirte zuerst das schwere Oel, dann Wasser, später zugleich mit dem Wasser auch geringe Mengen einer festen gelblichen Substanz, die sich bei Prüfung ihrer Eigenschaften als Jodoform erwies.

Das schwere Oel im Destillat wurde vom überstehenden Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Es stellt das Hauptproduct der Reaction dar. Seine Menge betrug, ungeachtet eines durch Zufall erlittenen kleinen Verlustes, noch 17 Grm. Es besteht wesentlich nur aus einer einzigen Substanz, denn es zeigte, der Destillation unterworfen, einen fast constanten Siedepunkt bei 73°. Die Analyse gab folgende Resultate, welche die Substanz als Jodäthyl C_2H_5J erkennen lassen :

1,0812 Grm. gaben 0,6349 Kohlensäure und 0,3292 Wasser.

100 Theile enthalten demnach :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	16,01	15,38
Wasserstoff	3,38	3,20
Jod	—	81,42
		100,00.

Wenn auch die gefundenen Werthe mit den aus der Zusammensetzung des Jodäthyls berechneten keine scharfe Uebereinstimmung zeigen, so schien mir doch die Natur der Substanz als Jodäthyl durch die Analyse, in Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften, dem bedeutenden specifischen Gewicht, dem Siedepunkt, dem characteristischen Geruch u. s. w. so unzweifelhaft festgestellt, dafs ich jede weitere Reinigung als unnöthig unterliefs. Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt kann entweder von Spuren der Reaction entgangenen Biäthoxyläthers, oder vielleicht von etwas Alkohol kommen, der sich in der Reaction gebildet hat. Bekanntlich liefert Alkohol, wenn er bei Gegenwart von freiem Jod mit Kali behandelt wird, Jodoform, und es ist wohl keine allzukühne Voraussetzung, aus dem Vorhandensein von Jodoform, dessen Auftreten bei der Destillation nach vorhergegangener Behandlung mit Kali beobachtet worden ist, auf die Anwesenheit von etwas *Alkohol* unter den durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther entstandenen Producten zu schliefsen. Spuren von Alkohol, die in dem schweren Oel gelöst waren, könnten der Umwandlung in Jodoform entgangen, und dem destillirten Jodäthyl, das keiner sorgfältigen Waschung unterworfen worden war, beigemischt gewesen sein.

Die früher erwähnte feste kohlige Substanz blieb, nachdem das Jodäthyl abdestillirt worden war, im Destillationsrückstand. Ihre Menge war nicht sehr bedeutend, wenn sie auch ziemlich voluminös war. Sie erwies sich als ein Gemenge von in allen Lösungsmitteln unlöslicher *Kohle*, mit einer oder mehreren in Aether mit rother Farbe löslichen schmierigen, höchst unerquicklichen jodhaltigen Substanzen. Es gelingt nur schwer, durch Waschen mit Aether oder Behandlung mit Aether-Alkohol die letzteren völlig auszuziehen; sie sind schwer löslich, wenn sie auch eine bedeutende färbende Kraft besitzen.

Die mitgetheilte Untersuchung zeigt, dafs bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther weder Biäthyläther noch Derivate desselben entstehen. Man erhält als Hauptproduct Jodäthyl, ferner etwas Alkohol, Kohle und eine geringe Menge jodhaltiger, nicht näher definirter Substanz. Die folgende Gleichung drückt sehr annähernd den Vorgang bei der beschriebenen Reaction aus :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . (C_2H_5O)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2 HJ = 2 C_2H_5J + C_2H_5 . HO + 2 H_2O + 2 C.$$

Es ist klar, dafs die Entstehung des Alkohols neben Jodäthyl nur von dem Verhältnifs der angewandten Jodwasserstoffsäure abhängt. Bei Anwendung eines gröfseren Verhältnisses von Jodwasserstoff und namentlich einer concentrirteren Lösung würde man ohne Zweifel statt Alkohol nur eine entsprechend gröfsere Menge Jodäthyl erhalten haben. Die obige Gleichung giebt übrigens insofern kein ganz vollständiges Bild der Reaction, als wohl nicht durchweg der Gruppe C_2H_3 aller Wasserstoff zum Behufe der Wasserbildung entzogen wird, und sich neben Kohle noch jene wasserstoff- und jodhaltige, in Aether lösliche Substanz bildet, deren oben erwähnt wurde. Dagegen nimmt etwas mehr Jodwasserstoffsäure mit ihrem Wasserstoff an der Reaction Theil, während Jod in Freiheit gesetzt wird.

Ich betrachte nach dem Ergebnifs dieses Versuches die Darstellung des Biäthoxyläthers aus Aether, trotz der dabei eintretenden Complication des Moleculs, *nicht* als Synthese. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure hat nur einfache Aethylverbindungen geliefert; läfst man sie hingegen auf Aethylchlor- oder Biäthyläther einwirken, so erhält man Tetryl- und Hexylverbindungen. Es ist offenbar, dafs dieser characteristische Unterschied im Verhalten des Biäthyl- und des Biäthoxyl-Aethers gegenüber demselben Agens durch

den Umstand bedingt wird, dafs im ersten Falle die eingeführten Kohlenwasserstoffgruppen durch ihren Kohlenstoff mit dem Kohlenstoff des Aethyls im Aether verbunden sind, im zweiten Falle die Verbindung mittelst Sauerstoff hergestellt ist :

$$C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\\H_3\end{array}\right. \qquad\qquad C_2\left\{\begin{array}{l}OC_2H_5\\OC_2H_5\\H_3\end{array}\right.$$
$$O \qquad\qquad\qquad\qquad O$$
$$C_2\{H_5 \qquad\qquad\qquad C_2\{H_5$$

Biäthyläther. Biäthoxyläther.

Will man nun den Ausdruck chemische Synthese nicht in der früher angedeuteten allgemeinsten Bedeutung, wonach jedwede Complication des Moleculs als Synthese bezeichnet wird, gelten lassen, so glaube ich, thut man am Besten künftig, wo es sich um Kohlenstoffverbindungen handelt, unter Synthesen nur solche chemische Veränderungen eines Moleculs zu verstehen, bei welchen neu hinzutretende Kohlenstoffatome sich mit den im Molecul vorhandenen direct verbinden. Das gröfsere Interesse und die gröfsere Mannigfaltigkeit des Problems, das uns die Synthese von Kohlenstoffverbindungen im Vergleich zu Verbindungen anderer Elemente bietet, kommt eben daher, dafs dem Kohlenstoff mehr als allen anderen Elementen die Eigenschaft zukommt, sich mit sich selbst zu verbinden und Atomketten zu bilden.

In allen den Fällen, wo die Vergröfserung des Moleculs durch Anlagerung neuer Atomgruppen nur durch Vermittelung von Sauerstoff- oder Stickstoff-Atomen u. s. w. erfolgt, da beobachtet man auch, dafs die resultirenden Verbindungen einen anderen chemischen Character haben, als dann, wenn die moleculare Complication durch Verbindung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff hervorgebracht worden ist. Darum ist es zweckmäfsig, letztere Klasse von Verbindungen hervorzuheben und den Ausdruck Synthese auf sie allein zu

beschränken. Der Unterschied im chemischen Character zwischen der einen (durch Kohlenstoffverbindung bedingten) und der anderen (durch Vermittelung anderer mehrwerthigen Elemente bedingten) Art molecularer Complicationen macht sich so deutlich geltend, dafs man zu jeder Zeit die eine von der anderen unterschieden hat, auch schon lange bevor man angefangen hatte, den Bau der Molecule in der Weise zu erforschen, wie diefs heute geschieht, und sich von der gegenseitigen Bindung der Atome in denselben Rechenschaft zu geben.

Nach dem aufgestellten Grundsatze sind die zusammengesetzten Aether, die secundären und tertiären Monamine u. s. w., wie diefs auch bisher geschehen, nicht als Synthesen zu betrachten. Man sieht auch sogleich den grofsen Unterschied zwischen der chemischen Natur der einfachen Aether einerseits und der Alkoholradicale andererseits, zweier Körperklassen, die sonst häufig in Parallele gestellt und als ähnlich constituirt angesehen worden sind. Die Aetherbildung ist keine Synthese, die beiden im Aethermolecul enthaltenen Aethylgruppen sind nicht durch ihren Kohlenstoff, sondern nur mittelbar durch Sauerstoff an einander gebunden; auch liefert der Aether in seinen chemischen Umsetzungen keine höheren, als Aethylverbindungen. Im Gegentheile mufs die Bereitung des Aethyls als Synthese betrachtet werden. Die beiden Aethylradicale sind durch ihren Kohlenstoff chemisch vereint und darum verhält sich das sogenannte Aethyl nicht wie eine Aethyl-, sondern wie eine Tetrylverbindung.

Die Bildung des Aethylchloräthers und die des Biäthyläthers sind Synthesen, denn diese Körper enthalten längere Kohlenstoffketten, als im Aether enthalten sind; der Aethoxylchloräther und Biäthoxyläther sind keine Synthesen, und

zeigen daher auch ein wesentlich anderes chemisches Verhalten, als die früher genannten Verbindungen.

Die Bereitung des Acetons aus Essigsäure ist eine Synthese; die Umwandlung des Acetons in Pseudopropylalkohol darf nicht als solche betrachtet werden. Die Darstellungen der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas, des Glycerins aus Jodallyl, des Alkohols aus Aethylen, des Holzgeists aus Grubengas, der Aepfelsäure aus Bernsteinsäure u. s. w. haben, wenn man die hier gegebene Definition annimmt, keinen Anspruch auf die Bezeichnung Synthesen.

Bei den Cyanverbindungen der Alkoholradicale mufs man unterscheiden, ob die Gruppe CN durch ihr C oder durch ihr N mit dem Kohlenstoff des Radicals zusammenhängt. Bei den schon länger und bis vor Kurzem allein bekannten Cyanverbindungen oder Nitrilen, welche bei Behandlung mit Kali einerseits Ammoniak und andererseits fette Säuren liefern, kann man nicht zweifeln, dafs die Verbindung der Gruppe CN mit dem Radical durch den Kohlenstoff hergestellt ist. Die Darstellung des gewöhnlichen Cyanäthyls aus Aethylverbindungen ist daher eine Synthese.

Bei der neu entdeckten Klasse von isomeren Cyanverbindungen hingegen, welche, wie Hofmann gezeigt hat, bei ihrer Zerlegung mit Säuren Ameisensäure und substituirte Ammoniake liefern, erscheint es, wie Gautier bereits bemerkt hat, sehr wahrscheinlich, dafs das Alkoholradical zunächst mit dem Stickstoff der Gruppe CN verbunden ist. Die Bereitung des neuen isomeren Cyanäthyls aus Jodäthyl wäre demnach keine Synthese.

Die vorstehenden Beispiele genügen wohl, um meine Meinung klar zu machen. Will man die hier vorgeschlagene Definition von chemischer Synthese annehmen, so erlangt dieser bisher, wie mir scheint, ziemlich vage und in verschiedenem Sinne gebrauchte Begriff eine präcise Fassung,

während doch in der Mehrzahl der Fälle, was bisher gewöhnlich als Synthese galt, fortfährt als Synthese zu gelten, und was nicht als Synthese angesehen wurde, weiterhin davon ausgeschlossen bleibt. Man braucht sich also von der Gewohnheit nicht weit zu entfernen.

Sämmtliche bisher mitgetheilte Untersuchungen über den Bichloräther, wenn sie auch eine Anzahl von Derivaten kennen gelehrt und die Darstellung einer noch gröfseren Anzahl in Aussicht gestellt haben, liefern dennoch für die Erkenntnifs der Constitution dieses Körpers, speciell für Beantwortung der Frage, wie die zwei Chloratome im Molecul vertheilt sind, nur spärliche Anhaltspunkte. Nicht allein mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, die im Vorstehenden gebraucht wurde, sondern auch mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther lassen sich die beschriebenen Reactionen vereinbaren. Man kann aus denselben höchstens so viel schliefsen, dafs wahrscheinlich die beiden Chloratome sich an nicht symmetrischen Stellen in dem Gebäude des Bichloräthermoleculs befinden, denn man sieht sonst nicht gut ein, warum das eine Cl mit so viel gröfserer Leichtigkeit als das andere Cl angegriffen und gegen äquivalente Atomgruppen ausgetauscht wird.

Ich beschlofs nun, die Einwirkung des Phosphorperchlorids auf Bichloräther zu untersuchen, indem ich darin ein Mittel zu finden hoffte, die Frage zu entscheiden, ob $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ die richtige Formel des Bichloräthers sei.

Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Bichloräther.

Die Reaction, wenn sie in voraussetzbarer Weise, nämlich so dafs *O* durch *2 Cl* ersetzt würde, verlief, mufste je

nach der chemischen Constitution des Bichloräthers zur Bildung ganz verschiedener Producte führen. Ich erwartete, dafs sie nach einer oder der anderen der folgenden zwei Gleichungen erfolgen würde :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\}O + PCl_5 = 2\,C_2H_4Cl_2 + POCl_3$$

oder

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + PCl_5 = C_2H_3Cl_3 + C_2H_5Cl + POCl_3.$$

Der Versuch hat diesen Erwartungen nicht entsprochen. Bei gewöhnlieher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen findet keine Reaction statt. Wenn man aber den Bichloräther mit Phosphorperchlorid in eine Röhre einschmilzt und auf 140° erhitzt, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit und beim Aufbrechen der Röhre entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. Die schwarze Flüssigkeit erwies sich als ein Gemenge von Phosphortrichlorür mit Chlorsubstitutionsproducten des Bichloräthers und deren Zersetzungsproducten durch Wärme. Unzweifelhaft ist demnach das Phosphorperchlorid, noch bevor es auf den Bichloräther eingewirkt hat, in Phosphortrichlorür und Chlor zerfallen. Das Chlor hat unter Bildung von Chlorwasserstoff substituirend auf den Bichloräther eingewirkt, während das Phosphortrichlorür unter den Umständen des Versuches an der Reaction nicht Theil genommen hat. Das Phosphorperchlorid ist demnach zu dem Zwecke, Sauerstoff zu entziehen und durch Chlor zu ersetzen, in diesem Falle nicht anwendbar. Phosphortrichlorür zu demselben Zwecke zu verwenden, erwies sich seiner eigenen Flüchtigkeit wegen und noch mehr wegen der Flüchtigkeit der durch die Reaction entstehenden Producte zum Mindesten nicht bequem. Ich brachte daher Phosphortribromür *) in Anwendung.

---

*) *Bereitung von Phosphortribromür.* Da bekanntlich die Einwirkung von Brom auf Phosphor äufserst heftig ist, und da es mir an-

Einwirkung von Phosphortribromür auf Bichloräther.

Die berechneten Mengen, nämlich 2 Mol. Phosphortribromür auf 3 Mol. Bichloräther, wurden sammt einem kleinen

---

dererseits im Interesse der Reinheit der zu erhaltenden Producte stets wünschenswerth scheint, bei Bereitungen die Zuhülfenahme fremder Substanzen, wie z. B. in diesem Falle des Schwefelkohlenstoffs, möglichst zu vermeiden, so habe ich zur Darstellung des Phosphortribromürs das folgende Verfahren in Anwendung gebracht, das ganz gefahrlos ist und ein vollkommen reines Product liefert.

Das Kölbchen *A* ist durch einen doppelt durchbohrten Caoutchoucstopfen verschlossen. Es steht durch eine in eine der Bohrungen eingepafste Glasröhre, die bis auf den Boden des Kölbchens reicht, mit einem Apparat in Verbindung, der einen continuirlichen Strom trockener Kohlensäure liefert. Andererseits wird das Kölbchen *A* durch eine unter seinem Stopfen mündende Röhre, die zweimal im rechten Winkel gebogen ist, mit einem zweiten Kölbchen *B* in Verbindung gesetzt, das auch wieder mittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens verschlossen ist. In die zweite Bohrung des Stopfens von *B* ist ein Destillationsrohr eingesetzt, durch welches die Kohlensäure entweicht.

Nachdem der Apparat mit trockener Kohlensäure gefüllt ist, werden zunächst wohl abgetrocknete Stücke reinen *weifsen* Phosphors in das Kölbchen *B* eingetragen. Man bringt dann die dem Phosphor entsprechende berechnete Menge trockenes Brom in das Kölbchen *A* und läfst durch den Kohlensäurestrom die Bromdämpfe dem in *B* befindlichen Phosphor zuführen. Das Zuführungsrohr mündet nahe über dem Phosphor, der sogleich das Brom absorbirt und sich unter seiner Einwirkung allmälig verflüssigt, während sich darüber am Zuleitungsrohr auch etwas festes Phosphorperbromür bildet. Letzteres verschwindet später wieder, besonders wenn man es durch Umschütteln mit der Flüssigkeit, die nichts anderes als eine Lösung von Phosphor in Phosphortribromür ist, in Berührung bringt. Durch gelindes Erwärmen von *A* im Wasserbade kann man das Verdampfen des Broms und somit seine Einwirkung auf den Phosphor beschleunigen. So lange blofs Bromdämpfe übergehen, findet keine erhebliche Erwärmung des Phosphors statt. Wenn letzterer vollständig gelöst ist, kann man, um rascher zum Ziele zu kommen, durch stärkere Erwärmung von *A* eine langsame Destillation des Broms aus *A* nach *B* einleiten. Man mufs dann das Kölb-

Zusatz von überschüssigem Phosphortribromür in einer zugeschmolzenen Glasröhre durch einige Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre, die dabei mittelst Schnee gekühlt wurde, entwich sehr viel Gas, das sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Chlorwasserstoff in vorwiegender Menge mit Bromwasserstoff erwies. Sonst enthielt die Röhre dem Anschein nach nur schwarze Kohle. Ihr ganzer Inhalt wurde mittelst Wasser in ein Kölbchen gespült und dann bis zur Trocknifs destillirt. Zuerst destillirte eine farblose Flüssigkeit von süfslichem Geruch, die bedeutend schwerer als Wasser war uud sich darin nicht löste; später ging nur Wasser über, das phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure in Lösung hielt. Der trockene Destillationsrückstand sah wie Kohle aus, gab aber an Wasser noch phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure ab.

Die mit Wasser nicht mischbare schwere Flüssigkeit, die zuerst destillirt war, wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging sie vollständig zwischen 37 und 45° über.

0,3514 Grm. gaben bei der durch Verbrennung mit Kalk ausgeführten Brombestimmung 0,6056 Grm. Bromsilber und 0,0052 Grm. Silber. Diefs entspricht 74,43 pC. Brom. Die analysirte Substanz ist nach ihren Eigenschaften wie nach der Analyse offenbar *Bromäthyl.* Die Theorie verlangt für die Formel C_2H_5Br 73,4 pC. Brom. Die Ursache des um 1 pC. zu hoch gefundenen Bromgehalts liegt wahrscheinlich

---

chen *B* durch Schnee kühlen, da am Anfang jeder Tropfen einfliefsenden Broms mit grofser Heftigkeit reagirt. Uebrigens hat man durch mehr oder minderes Erwärmen des Broms in *A*, mehr oder minderes Kühlen des Kölbchens *B* und durch Regulirung des Kohlensäurestroms den Gang der Reaction ganz in der Hand. Nachdem alles Brom aus *A* nach *B* übergegangen ist, wird die in *B* enthaltene Flüssigkeit abdestillirt. Das Product ist reines Phosphortribromür.

darin, dafs das analysirte Bromäthyl mit etwas Chloräthyl verunreinigt war, und so das im Silberniederschlag neben Brom enthaltene Chlor als Brom in Rechnung gebracht worden war. Die Resultate, die später bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Aethyl- und Methyl-Chloräther erhalten wurden, deuten darauf hin.

Die Ergebnisse der eben mitgetheilten Untersuchung lassen sich nur schwer mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther zusammenreimen; sie stehen dagegen mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ recht gut im Einklang, ja man kann in dieser Voraussetzung die Reaction durch folgende einfache Gleichung ausdrücken :

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3 \, . \, Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = 3C_2H_5Br + 3HBr + 6HCl + 6C + P_2O_3.$$

Obwohl diese Gleichung den wirklich erhaltenen Versuchsresultaten recht gut entspricht, so gestehe ich, dafs ich doch Bedenken trage, aus einem chemischen Procefs der Art, wie der beschriebene, in welchem sich Kohle abscheidet und Zersetzungsgase entwickeln, Schlüsse auf die Constitution der reagirenden Substanzen zu ziehen. Man könnte eben auch die Bildung des Bromäthyls auf Rechnung einer tiefgreifenden Zerstörung des Bichloräthermoleculs stellen. Wie dem auch sei, um zu einem sicheren Schlufs zu gelangen, schienen mir weitere Versuche nothwendig; nur glaubte ich mir mehr Erfolg versprechen zu dürfen, wenn ich statt des leicht zersetzlichen Bichloräthers den Aethylchloräther zum Gegenstand der Untersuchung wählte. Der Aethylchloräther unterscheidet sich vom Bichloräther offenbar nur in dem Punkt, dafs er an derselben Stelle Aethyl enthält, wo im Bichloräther ein Atom Chlor enthalten ist. Wenn es daher gelingt festzustellen, welche von den beiden Formeln, ob $\left.\begin{matrix}C_2H_4 \, . \, C_2H_5\\C_2H_4 \, . \, Cl\end{matrix}\right\}O$

oder $C_2H_3 . Cl . \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ dem Aethylchloräther entspricht, so ist auch die Frage nach dem Platz der 2 Cl im Bichloräther damit entschieden. Ich untersuchte zunächst die

Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Aethylchloräther.

Die beiden Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander einwirken, wurden im Verhältnifs von 1 Mol. Aethylchloräther auf etwas mehr als 1 Mol. Phosphorperchlorid in ein Kölbchen gebracht und durch einige Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzt. Das Kölbchen stand dabei mit einem wohlgekühlten Schlangenrohr in Verbindung, das die Dämpfe condensirt zurückfliefsen liefs, während die erwärmte Luft oder Gase nur durch Quecksilber entweichen konnten. Es entwickelte sich Anfangs Chlorwasserstoffsäure, später kein Gas mehr. Das absperrende Quecksilber wurde etwas angegriffen. Als ich das erhaltene Product, das eine klare gelbe Flüssigkeit darstellte, der Destillation unterwarf, stieg der Siedepunkt von 80 bis 240°. Die flüchtige Partie war nichts anderes als *Phosphortrichlorür*. Die erhaltenen Fractionen wurden mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und wieder successive destillirt. Es zeigte sich nun, dafs noch unveränderter Aethylchloräther (circa die Hälfte der ursprünglich angewandten Menge) vorhanden war, und aufserdem eine oder mehrere von 200 bis 240° siedende Substanzen, die schwerer als Wasser waren. Obgleich für letztere kein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte, so wurde dennoch eine gegen 230° aufgefangene Fraction der Analyse unterworfen, um sich zu überzeugen, ob diese Substanz noch Sauerstoff enthalte, und ob sie, wie zu erwarten war, ein Chlorsubstitutionsproduct des Aethylchloräthers sei.

0,4257 Grm. lieferten 0,5345 Kohlensäure und 0,175 Wasser.

0,3895 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8323 Chlorsilber und 0,0075 Silber.

Diese Zahlen entsprechen so ziemlich einem Gemenge von 1 Thl. dreifach-gechlortem Aethylchloräther mit 6 Thl. zweifach-gechlortem Aethylchloräther, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	gefunden	berechnet für	
		$C_6H_{11}Cl_3O$	$C_6H_{10}Cl_4O$
Kohlenstoff	34,24	35,03	30,00
Wasserstoff	4,56	5,35	4,16
Chlor	53,50	51,82	59,16
Sauerstoff	7,70	7,80	6,68
	100,00	100,00	100,00.

Der im Verhältnifs etwas zu gering gefundene Wasserstoffgehalt mag vielleicht von einer kleinen Zersetzung des Substitutionsproducts unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff herrühren.

Dafs es sich hier um Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchloräthers handelt, ist übrigens unzweifelhaft und damit stimmt auch der hohe Siedepunkt überein. Ich konnte mich mit diesen Resultaten begnügen, da die nähere Kenntnifs der durch die Reaction erhaltenen Substitutionsproducte meinen Zwecken fern lag. Die Einwirkung des Phosphorperchlorids auf Aethylchloräther ist sonach ganz ähnlich verlaufen wie die auf Bichloräther. Das Phosphorperchlorid hat nicht sauerstoffentziehend gewirkt, sondern ist in Phosphortrichlorür, das nicht reagirt hat, und in Chlor zerfallen, das mit Aethylchloräther Substitutionsproducte gegeben hat.

Die folgende Gleichung giebt ein annähernd richtiges Bild der Reaction :

$$2\,C_6H_{13}ClO + 2\,PCl_5 = C_6H_{13}ClO + C_6H_{11}Cl_3O + 2\,HCl + 2\,PCl_3.$$

Ich untersuchte nun die

Einwirkung von Phosphortribromür auf Aethylchloräther.

Die beiden Substanzen wirken selbst bei Siedehitze nicht auf einander ein. Die Reaction zwischen ihnen erfolgt erst, wenn man sie in eine Glasröhre einschmilzt und auf 180° erhitzt. Dabei bilden sich nur Spuren von saurem Gas. Eine braune weiche schmierige Substanz wird ausgeschieden; über ihr steht eine bräunliche, mitunter selbst farblose klare Flüssigkeit. Als nach zehnstündigem Erhitzen im Oelbade die Röhre geöffnet worden war, wurde die Flüssigkeit herausgegossen und destillirt. Der Siedepunkt erhob sich von 40 bis gegen 180°. Die Fractionen wurden mit Wasser behandelt, wobei die höheren Fractionen, die noch etwas unverändertes Phosphortribromür enthielten, sich erwärmten, die flüchtigen nicht erheblich angegriffen wurden. Doch enthielten die Waschwasser aller Fractionen phosphorige Säure und Bromwasserstoff. Die in der Glasröhre zurückgebliebene weiche schmierige Masse wurde mit Wasser übergossen, worin sie sich grofsentheils, wenn auch nur langsam löste. Sie besteht wahrscheinlich aus Phosphorigsäureanhydrid, das mit den in der Reaction entstandenen Bromüren und etwas überschüssigem Phosphortribromür imprägnirt ist. Es blieb bei der Behandlung mit Wasser eine kleine Menge kohleartiger Substanz ungelöst zurück, die wohl einer secundären Reaction ihre Entstehung verdankt.

Die mit Wasser gewaschenen Destillatsfractionen des flüssigen Products wurden, nachdem sie mit Chlorcalcium getrocknet worden waren, wieder der Destillation unterworfen. Man überzeugte sich bald, dafs mindestens zwei Producte vorliegen, eines das bei circa 40° siedet und leicht als *Bromäthyl* zu erkennen ist, und ein zweites, das zwischen 150 und 160° übergeht, ohne dafs ein constanter Siedepunkt

beobachtet werden konnte. Beide Producte sind bedeutend schwerer als Wasser. Zur Identificirung des Bromäthyls wurden die flüchtigen Fractionen, die in zwei Bereitungen erhalten worden waren, analysirt.

0,927 Grm. gaben 0,8266 Kohlensäure und 0,4067 Wasser.

0,4707 Grm. einer anderen Bereitung gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8088 Silberniederschlag und 0,0125 Silber.

Aus diesen Daten berechnet man in der Voraussetzung, dafs der in der Analyse erhaltene Silberniederschlag reines Bromsilber sei, für die Zusammensetzung in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet für C_2H_5Br
Kohlenstoff	24,32	—	22,02
Wasserstoff	4,87	—	4,58
Brom	—	75,09 (?)	73,40
			100,00.

Da die analysirte Substanz offenbar keinen Sauerstoff enthält und sowohl zu viel Kohlenstoff als zu viel Brom gefunden wurde, so vermuthete ich, das analysirte Bromäthyl möchte mit *Chloräthyl* verunreinigt sein. (Ich habe mich bei einer anderen Gelegenheit überzeugt, dafs Chloräthyl keineswegs so leicht, als man erwarten sollte, durch fractionirte Destillation von höher siedenden ähnlichen Substanzen getrennt werden kann.) Das in der Analyse erhaltene Bromsilber müfste dann eine Beimengung von Chlorsilber enthalten. Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Der gröfste Theil des oben erhaltenen Silberniederschlags wurde in eine Kugelröhre übertragen und durch Behandlung mit Chlorgas in Chlorsilber verwandelt.

0,793 Grm. des Silberniederschlags lieferten bei der Behandlung mit Chlorgas 0,6349 Chlorsilber.

Daraus berechnet man, dafs die analysirte Substanz statt der früher angegebenen 75,09 pC. Brom vielmehr nur 63,16 pC. Brom und aufserdem 6,88 pC. Chlor enthält. Mag man es auch noch für zweifelhaft halten, ob das gefundene

Chlor als Chloräthyl in der Substanz enthalten sei, so kann man doch aus der Analyse nicht minder wie aus dem Siedepunkt mit Sicherheit schliefsen, dafs kein Körper von der Formel C_2H_4ClBr hier vorliegt, da ein solcher Körper nicht nur einen höheren Siedepunkt besäfse, sondern auch noch bedeutend weniger Kohlenstoff als Bromäthyl enthielte, während umgekehrt zu viel Kohlenstoff gefunden worden war. Der Körper C_2H_4ClBr hätte sich aber bilden müssen, wenn $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$ die richtige Formel des Aethylchloräthers wäre. Man sieht diefs aus folgender Gleichung :

$$3 \left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O + 2 PBr_3 = 3 C_2H_4 . C_2H_5Br + 3 C_2H_4ClBr + P_2O_3 .$$

Eben so wenig wie C_2H_4ClBr hat sich in der beschriebenen Reaction ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_9Br gebildet. Es erhellt diefs aus dem Folgenden.

Ich habe schon oben erwähnt, dafs aufser der bei circa 40° siedenden Substanz, die jedenfalls hauptsächlich aus Bromäthyl besteht, noch ein zwischen 150 und 160° destillirendes Product erhalten wurde, für das kein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Dasselbe lieferte bei der Analyse folgende Daten.

0,5061 Grm. gaben 0,4488 Kohlensäure und 0,1884 Wasser.

0,4979 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8909 Silberniederschlag und 0,0101 Silber. Um nun die relative Menge von Chlor und Brom in dem Silberniederschlag zu ermitteln, wurde der gröfste Theil davon in eine Kugelröhre übertragen und durch Behandlung mit trockenem Chlorgas in bekannter Weise in Chlorsilber verwandelt.

0,8828 Grm. des obigen Silberniederschlags lieferten 0,7093 Chlorsilber. Hieraus berechnet man, dafs in den analysirten 0,4979 Grm. Substanz 0,3207 Brom und 0,0381 Chlor enthalten sind.

100 Theile enthalten demnach :

	gefunden
Kohlenstoff	24,18
Wasserstoff	4,13
Brom	64,41
Chlor	7,65
	100,37.

Die Resultate der Analyse zeigen, dafs die Substanz keinen Sauerstoff enthält. Sie entsprechen keiner plausibeln Formel, stimmen aber sehr gut für ein Gemenge von 20 Theilen $C_4H_8Br_2$ mit 11 Theilen C_4H_8ClBr, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet für			berechnet
	$C_4H_8Br_2$	C_4H_8ClBr	(20 Thl. $C_4H_8Br_2$ + 11 Thl. C_4H_8ClBr)	
Kohlenstoff	22,22	27,98	24,26	24,18
Wasserstoff	3,70	4,66	4,04	4,13
Brom	74,08	46,65	64,34	64,41
Chlor	0,00	20,70	7,34	7,65.

Man kann diese Uebereinstimmung nicht für Zufall halten. Ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_9Br, der übrigens auch einen niedrigeren Siedepunkt haben müfste, ist offenbar in der Reaction nicht entstanden. Wenn sonach die Ergebnisse des Versuchs dahin führen, die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$ für Aethylchloräther auszuschliefsen, so werden andererseits alle erhaltenen Resultate sogleich verständlich, sobald man dem Aethylchloräther die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ beilegt. Man kann dann a priori erwarten, dafs die Reaction in folgender Weise statt hat :

$$3 \left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2 PBr_3 = 3 C_2H_3 . C_2H_5 . Cl . Br + 3 C_2H_5Br + P_2O_3.$$

Diese Producte sind in der That erhalten worden, nur ist die Reaction dabei nicht stehen geblieben. Das Chlorobromür $C_2H_3 . C_2H_5 . Cl . Br = C_4H_8ClBr$ ist in Wechselwirkung

mit Bromäthyl oder vielleicht mit überschüssigem Bromphosphor getreten und hat sein Chlor theilweise gegen Brom ausgetauscht. Dadurch erklärt sich einerseits die Entstehung des Bibromürs $C_4H_8Br_2$, anderseits die Bildung von Chloräthyl, dessen oben als einer wahrscheinlichen Verunreinigung des erhaltenen Bromäthyls gedacht worden ist. Auch die Entstehung von etwas Chlorphosphor aus Bromphosphor durch Austausch von Brom gegen Chlor ist gar nicht unwahrscheinlich, und würde das Auftreten der phosphorigen Säure in dem Waschwasser der flüchtigen Fractionen am Besten erklären.

Im Gegensatze zu der Auffassung der Reaction des Bromphosphors auf Aethylchloräther, die in der obigen Gleichung ihren Ausdruck gefunden hat und die mir die richtige scheint, könnte man vielleicht die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$ für Aethylchloräther mit den Resultaten des Versuchs dadurch in Einklang zu bringen suchen, dafs man annimmt, das in der Reaction als Bromäthyl austretende Aethyl sei nicht jenes Aethyl, welches nach der obigen Voraussetzung gleicherweise im Aether-, Bichloräther- und Aethylchloräthermolecul unversehrt enthalten ist, sondern es sei vielmehr das durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Bichloräther eingeführte Aethyl, das als Bromäthyl austritt. Wenn man das durch Zinkäthyl an die Stelle von Chlor gesetzte Aethyl mit *Ae* bezeichnet, so könnte man im Sinne dieser Auffassung in folgender Weise von den Resultaten des Versuchs Rechenschaft geben :

$$3 \left.\begin{matrix} C_2H_4 . Ae \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O + 2 PBr_3 = P_2O_3 + 3 AeBr + 3 \left\{\begin{matrix} C_2H_4Br \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right. .$$

Man wird zugeben müssen, dafs diese Betrachtungsweise höchst unwahrscheinlich ist. Sie setzt voraus, dafs bei einer Einwirkung, die doch zunächst nur dahin geht, Sauerstoff

durch Brom zu ersetzen, Kohlenstoff von Kohlenstoff losgerissen wird und anderseits wieder Kohlenstoff mit Kohlenstoff in Verbindung tritt. Dennoch, da ich unsere modernen Theorieen noch nicht für unfehlbar halte, habe ich geglaubt auch auf diesen Einwurf eingehen zu müssen. Glücklicherweise ist die Frage durch das Experiment leicht zu entscheiden. Man braucht blofs das Phosphortribromür auf Methylchloräther einwirken zu lassen. Erhält man dabei Brommethyl, so folgt daraus, dafs jenes Radical als Bromverbindung austritt, das früher mittelst der Zinkverbindung eingeführt worden ist; erhält man hingegen Bromäthyl, so kann diefs Aethyl nur eines der im ursprünglichen Aethermolecul enthalten gewesenen Aethylradicale sein, das bei den successiven Umwandlungen des Aethers in Bichlor- und Methylchloräther unverändert geblieben ist.

Einwirkung von Phosphortribromür auf Methylchloräther.

13 Grm. Methylchloräther wurden mit 22 Grm. Phosphortribromür in eine Röhre eingeschmolzen und durch 16 Stunden im Oelbade auf 180° erhitzt. Die Röhre enthielt nun eine bräunliche klare Flüssigkeit und aufserdem an den Wänden und am Grunde einen weichen festen Körper ausgeschieden. Es hatte sich kein Gas in der Reaction gebildet. Die klare Flüssigkeit wurde nach dem Oeffnen der Röhre herausgegossen und destillirt, wobei ihr Siedepunkt sich von 40 bis gegen 200° erhob. Als auf die in der Reactionsröhre zurückgebliebene feste Substanz Wasser gegossen wurde, löste sich ein Theil davon auf und gab eine saure bräunliche Lösung, die phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure enthielt. Der in Wasser unlösliche Theil bestand aus einer geringen Menge einer schwarzen kohleartigen Substanz, die theilweise in Aether und Alkohol, theilweise

auch in Kalilauge löslich war, zum gröfseren Theil aber aus unlöslicher Kohle zu bestehen schien.

Die Flüssigkeit, die aus der Reactionsröhre gegossen und, wie schon erwähnt, destillirt worden war, war dabei vorerst nur in zwei Fractionen getrennt worden. Beide wurden mit Wasser behandelt, wobei sich nur die höher siedende Fraction, die eben noch etwas Bromphosphor beigemengt enthielt, erwärmte. In beiden Waschwassern wurde übrigens phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure nachgewiesen. Aufserdem fand man in dem Waschwasser der flüchtigeren Fraction auch etwas Chlorwasserstoffsäure. Es liegt nahe, zu vermuthen, dafs diese Chlorwasserstoffsäure von etwas Phosphortrichlorür stammt, das in der Reaction aus dem Phosphortribromür entstanden sein mochte (siehe S. 224). Beide mit Wasser gewaschenen Fractionen sind schwerer als Wasser und haben einen angenehm süfslichen Geruch. Nachdem die höher siedende Fraction auch noch mit kohlensaurem Natron, dann wieder mit Wasser gewaschen worden war, wurden beide Fractionen mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei nun der Siedepunkt kaum über 140° stieg. Man konnte dadurch zwei Producte, ein bei circa 40° siedendes und ein zwischen 130 und 140° destillirendes isoliren. Das erstere ist offenbar *Bromäthyl*; doch wurde auch bei der Analyse dieses Products, gerade wie früher bei der Einwirkung von Bromphosphor auf Aethylchloräther, einerseits zu viel Kohlenstoff, anderseits ein Chlorgehalt von gegen 9 pC. gefunden. Ich vermuthete daher, dafs auch diefsmal das Bromäthyl mit Chloräthyl verunreinigt war. Jedenfalls ist keine Spur von Brommethyl entstanden, noch von einem der Formel C_2H_4ClBr entsprechenden Körper.

Das bei 130 bis 140° siedende Product gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,6182 Grm. gaben 0,4715 Kohlensäure und 0,2025 Wasser.

0,6424 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 1,2713 Silberniederschlag und 0,008 Silber. Um die relative Menge von Chlor und Brom in dem Silberniederschlag zu ermitteln, wurde ein gewogener Theil desselben in Chlorsilber verwandelt. Dabei gaben 1,2006 Grm. Silberniederschlag 0,9955 Chlorsilber. Daraus berechnet man, dafs die 0,6424 Grm. Substanz enthalten 0,39437 Brom und 0,0884 Chlor.

Die erhaltenen Werthe entsprechen eben so wenig einer möglichen Formel, als diejenigen, die bei der Analyse des bei 150 bis 160° siedenden, durch Einwirkung von Bromphosphor auf Aethylchloräther gewonnenen Products erhalten wurden. Aehnlich wie dort entsprechen sie aber sehr gut einem Gemenge von Chlorbromür C_3H_6ClBr und Bibromür $C_3H_6Br_2$, und zwar im Verhältnisse von 100 Theilen des letzteren auf 165 Theile des ersteren. Man findet für die Zusammensetzung in 100 Theilen :

	berechnet für			gefunden
	$C_3H_6Br_2$	C_3H_6ClBr	100 Thl. $C_3H_6Br_2$ + 165 Thl. C_3H_6ClBr	
Kohlenstoff	17,82	22,85	20,95	20,80
Wasserstoff	2,97	3,81	3,50	3,64
Brom	79,21	50,80	61,52	61,39
Chlor	0,00	22,54	14,03	13,76
	100,00	100,00	100,00	99,59.

Die stattgehabte Reaction mufs durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3 . CH_3 . Cl\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + PBr_3 = 3\,C_2H_3 . CH_3 . ClBr + 3\,C_2H_5Br + P_2O_3.$$

Das Chlorobromür C_3H_6ClBr scheint in Wechselwirkung mit Bromäthyl oder Bromphosphor sein Chlor theilweise gegen Brom ausgetauscht zu haben.

Die bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Methylchloräther erhaltenen Resultate bestätigen vollkommen die früher beim Aethylchloräther gewonnenen. Die dort angeregte Vermuthung, es könnte das mittelst der Zinkver-

bindung in den gechlorten Aether an die Stelle von 1 Atom Chlor eingeführte Alkoholradical unter dem Einflufs von Bromphosphor als Bromür austreten, wonach dann die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\}O$ für den Aethylchloräther als zulässig erscheinen würde, ist durch den beschriebenen Versuch mit Methylchloräther entschieden widerlegt. Denn sonst hätte die Reaction im Sinne folgender Gleichung stattfinden müssen :

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_4 . Me\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\}O + 2\,PBr_3 = 3\,MeBr + 3\left\{\begin{matrix}C_2H_4Br\\ C_2H_4Cl\end{matrix}\right. + P_2O_3.$$

Man hat aber weder CH_3Br noch C_4H_8ClBr in der Reaction erhalten.

Der Umstand, dafs in beiden Reactionen, d. i. mit Aethyl- und mit Methylchloräther, das Chlorobromür, dessen Bildung die Theorie voraussehen läfst, mit Bibromür gemengt erhalten worden ist, beeinträchtigt, wie ich glaube, nicht wesentlich die Sicherheit der Schlüsse, die sich aus dem Verlauf der Reactionen auf die Constitution der reagirenden Körper und somit indirect des Bichloräthers ziehen lassen. Man fasse nur die Resultate zusammen, die sich bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Bichloräther, auf Aethylchloräther und auf Methylchloräther ergeben haben, so sieht man sogleich, dafs sich in allen drei Reactionen dasselbe flüchtige, bei circa 40° siedende Product gebildet hat, das aus Bromäthyl besteht, dem eine chlorhaltige Substanz, wahrscheinlich Chloräthyl, beigemischt ist. Aufser diesem identischen Product erhält man sonst bei den drei Körpern verschiedene Producte. Bei dem ersten von ihnen erhält man die Zersetzungsproducte von $C_2H_3 . Cl_2Br$, bei dem zweiten ein Gemenge von Chlorobromür und Bibromür des Restes $(C_2H_3 . C_2H_5)''$, bei dem dritten ein Gemenge von Chlorobromür und Bibromür des Restes $(C_2H_3 . CH_3)''$, das daher auch einen entsprechend niedrigeren Siedepunkt als

die früher erwähnte homologe Substanz besitzt. Um diesen Thatsachen gerecht zu werden ohne willkürliche Hypothesen zu machen, ist man veranlafst, den in Rede stehenden Körpern die Constitution beizulegen, die durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3.CH_2.Cl\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3.C_2H_5.Cl\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Methylchloräther Aethylchloräther Bichloräther.

Zu ganz demselben Resultate gelangt man auch durch die Betrachtung einiger anderen Thatsachen, die ich hier nur in Kürze anschliefsen will. Sie wurden gelegentlich von Untersuchungen über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthyläther und von Wasser auf Bichloräther festgestellt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthyläther.

Der Biäthyläther ist das Product, das durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylchloräther bei höherer Temperatur gewonnen wird. Seine Constitution entspricht offenbar der des Bichloräthers. Es ist nun klar, dafs der Biäthyläther, je nachdem ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_5\\ C_2H_4.C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt, mit Jodwasserstoffsäure ganz verschiedene Producte liefern mufs. Man darf voraussetzen, dafs im ersten Falle die Reaction nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_5\\ C_2H_4.C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,HJ = 2\,C_2H_4.C_2H_5.J + H_2O,$$

im zweiten Falle im Sinne der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,HJ = C_2H_3(C_2H_5)_2J + C_2H_5J + H_2O$$

verlaufen würde.

Das Experiment hat, wie ich bereits an einem anderen Orte *) erwähnt habe, zu Gunsten der zweiten Gleichung

*) Sitzungsber. der k. Academie der Wissensch. LIV, Juli 1866 (diese Annalen CXLI, 236).

entschieden. Man erhält nämlich ein Gemenge von C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, die sich leicht durch fractionirte Destillation trennen lassen. Ich werde diese Reaction und das dabei erhaltene Product, das zweifach-äthylirte Jodäthyl, genauer beschreiben, sobald ich den Versuch mit gröfseren Mengen wiederholt haben werde. Für den vorliegenden Zweck genügt es, festgestellt zu haben, dafs dem Biäthyläther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und daher dem Bichloräther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt, was in Uebereinstimmung mit den früher erhaltenen Resultaten steht.

Einwirkung von Wasser auf Bichloräther.

Schon vor 9 Jahren, als ich zuerst den Bichloräther (damals unter dem Namen Monochloräther) darstellte, habe ich auch gleich die Einwirkung von Wasser auf diesen Körper untersucht. Die damals erhaltenen unvollständigen Resultate habe ich bereits am Eingange dieser Abhandlung gelegentlich der Eigenschaften des Bichloräthers erwähnt. Kürzlich habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen, und obgleich sie noch nicht abgeschlossen ist, will ich doch schon hier ein Resultat mittheilen, das mich überrascht hat und das für die hier aufgeworfene Frage nach der Stellung des Chlors im Bichloräthermolecul von Interesse ist.

Wenn man Bichloräther bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Wasser schüttelt, so löst sich der gröfste Theil unter Erwärmung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure auf. Wenn man dann die klare wässerige Lösung von dem ausgeschiedenen Oel trennt, und sie, nachdem man die freie Säure mittelst Marmor neutralisirt hat, der Destillation unterwirft, so kann man in den ersten Destillationsfractionen durch Zusatz von allerlei Salzen obere Schichten

abscheiden. Das so abgeschiedene flüssige Product erwies sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge von zwei Substanzen, die sich nur schwer vollständig trennen lassen, obgleich sie gar keine Aehnlichkeit mit einander haben und ihre Siedepunkte sehr weit auseinander liegen.

Die eine von ihnen ist chlorhaltig; sie ist schwer flüchtig, besitzt einen durchdringenden scharfen Geruch, reducirt ammoniakalische Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, verharzt mit Kali ähnlich wie Aldehyd und ist in Wasser nur wenig löslich.

Die andere ist *Alkohol.* Der Alkohol entsteht also aus Bichloräther nicht allein durch Einwirkung von Kali, wie schon früher erwähnt worden ist, sondern auch durch blofse Einwirkung von Wasser, und zwar tritt er als ein Hauptproduct bei dieser Reaction auf. Da man nun nicht wohl annehmen kann, dafs durch Einwirkung von Wasser auf Bichloräther bei gewöhnlicher Temperatur eine totale Zerstörung des Moleculs und Umlagerung der Atome eintritt, so wird man zu der Annahme geführt, dafs wenigstens die Aethylgruppe schon fertig gebildet in dem Bichloräthermolecul enthalten sein mufste, mit anderen Worten, man wird zur Verwerfung der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ und dagegen zur Annahme der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther geführt.

Ich glaube, dafs die angeführten Argumente genügend sind, um die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther als bewiesen zu betrachten. Damit ist jedoch die Frage nach der Constitution des Bichloräthers noch nicht ganz erledigt. Es bleiben vielmehr für diesen Körper noch drei, für den Aethylchloräther sogar noch vier Formeln als möglich übrig.

Bichloräther.

$$1.\ \begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CHCl_2\\CH_2\end{array}\right.\\\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_3\end{array}\right.\end{array}O\qquad 2.\ \begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH_2Cl\\CHCl\end{array}\right.\\\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_3\end{array}\right.\end{array}O\qquad 3.\ \begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CCl_2\end{array}\right.\\\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_3\end{array}\right.\end{array}O$$

Aethylchloräther.

$$1.\ \begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CHClAe\\CH_2\end{array}\right.\\\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_3\end{array}\right.\end{array}O\qquad 2.\ \begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH_2Cl\\CHAe\end{array}\right.\\\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_3\end{array}\right.\end{array}O\qquad 3.\ \begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH_2Ae\\CHCl\end{array}\right.\\\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_3\end{array}\right.\end{array}O\qquad 4.\ \begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CClAe\end{array}\right.\\\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_3\end{array}\right.\end{array}O$$

Ich hoffe, auf experimentellem Wege auch diese weiteren Fragen beantworten zu können, und glaube schon heute die erste der für den Bichloräther angeführten Formeln als unwahrscheinlich bezeichnen zu dürfen.

Auffallend bleibt es immerhin, dafs das Chlor bei seiner Einwirkung auf den Aether, dessen Molecul wir uns der Formel $\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\end{array}\right\}O$ entsprechend ganz symmetrisch gebaut denken, gerade nur *ein* Aethyl angreift und das andere verschont. Man mufs sich etwa vorstellen, dafs zunächst ein Zwischenproduct, ein wirklicher Monochloräther $\left.\begin{array}{r}C_2H_4Cl\\C_2H_5\end{array}\right\}O$ entsteht, und dafs dieser Körper vom Chlor leichter angegriffen wird als der Aether selbst, ja dafs das Chlor, wie wenn es vom Chlor angezogen würde, mit besonderer Leichtigkeit in den bereits chlorhaltigen Atomcomplex eintritt *). So allein kann man sich

---

*) Es ist denkbar, dafs ein zwischen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen liegendes Chlor- oder Sauerstoffatom, das selbst an Kohlenstoff gebunden ist, auf die zunächst liegenden Wasserstoffatome eine Anziehung ausübt. Diese Anziehung ist nicht stark genug, um zur Bildung von Chlorwasserstoff resp. Wasser und zur Zerstörung des Moleculs zu führen, macht sich aber doch als eine der Anziehung von Kohlenstoff zum Wasserstoff

erklären, dafs der Monochloräther, sobald auch nur eine Spur von ihm entstanden ist, sich sogleich weiter in Bichloräther verwandelt, und man daher auch bei frühzeitigem Unterbrechen der Chloreinwirkung stets nur ein Gemenge von Bichloräther und Aether vorfindet, während das hypothetische Zwischenproduct, der Monochloräther, nicht in merklicher Menge erhalten wird. Die Gegenwart des Sauerstoffs im Molecul macht übrigens bei der Auswahl der zu substituirenden Wasserstoffatome, die das Chlor trifft, gleichfalls seinen Einflufs geltend und ist wahrscheinlich die Ursache, dafs nach Bildung des Bichloräthers die Einwirkung des Chlors auf das zweite bisher unangegriffene Aethyl überspringt. Dem Malaguti'schen Quadrichloräther kommt wahrscheinlich die symmetrische Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$ zu.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

53) Ueber xylolschweflige Säure und einige Derivate des Benzols;

von *Friedrich Lindow* und *Robert Otto.*

Die xylolschweflige Säure läfst sich genau nach dem von Einem von uns für die homologen Säuren — die benzol-

entgegenwirkende und daher deren Zusammenhang lockernde Kraft geltend. Läfst man nun Chlor auf einen solchen chlor- oder sauerstoffhaltigen Körper einwirken, so wird es unter allen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen, die im Molecul enthalten sind, dasjenige am Leichtesten angreifen und substituiren, dessen Verbindung mit dem Kohlenstoff bereits gelockert ist; diefs gilt im Sinne der obigen Vorstellung von den zunächst neben Chlor oder Sauerstoff liegenden Wasserstoffatomen.

schweflige und toluolschweflige Säure — angewandten und ausführlich beschriebenen Verfahren *), durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in *reinem* Aether gelöstes Sulfoxylolchlorür und Zersetzung des dabei (neben Kochsalz) entstehenden xylolschwefligsauren Natriums mit Salzsäure erhalten. Die Bildung veranschaulicht folgende Gleichung :

$$\underset{\text{Sulfoxylolchlorür}}{C_8H_9ClSO_2} + 2\,Na \text{ geben } \underset{\text{xylolschwefligs. Natrium.}}{C_8H_9NaSO_2} + NaCl$$

Das Sulfoxylolchlorür war durch Vermischen äquivalenter Mengen von sulfoxylolsaurem Natrium und Phosphorsuperchlorid dargestellt worden. Reinigung des Chlorürs durch Destillation fand, weil dabei die gröfste Menge zersetzt wird, *nicht* statt **). Das Xylol war aus rohem Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation gewonnen worden. Sein Siedepunkt lag zwischen 139 und 141°. Man reinigt die aus dem Gemische von Kochsalz und xylolschwefligsaurem Natrium mittelst Salzsäure abgeschiedene rohe xylolschweflige Säure, ein dickliches, mehr oder weniger bräunlich gefärbtes Oel, durch wiederholtes Waschen mit Wasser, löst dieses sodann in Barytwasser, wobei eine kleine Menge harziger Producte zurückbleibt, scheidet aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren, Behandlung mit Thierkohle u. s. w. vollends gereinigten Baryumsalze die xylolschweflige Säure mit Salzsäure ab, befreit sie durch Waschen mit Wasser von dem Chlorbaryum und trocknet sie im Vacuo neben Schwefelsäure am Besten in einer indifferenten — sauerstofffreien — Atmosphäre.

Die xylolschweflige Säure stellt ein schwach gelblich gefärbtes Oel dar, welches keinen Geruch besitzt, in Wasser, selbst in kochendem, sich nur wenig löst,

*) Vgl. diese Annalen CXLI, 365.

**) Vgl. Yssel de Schepper, über das Xylylsulfhydrat. Zeitschr. für Chemie, neue Folge, I, 360.

aber in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich ist. Sie läfst sich nicht unzersetzt destilliren. Beim Stehen an der Luft zieht sie allmälig Feuchtigkeit an und geht durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff — wie die homologe benzolschweflige und toluolschweflige Säure — langsam in Xylolschwefelsäure über :

$$C_8H_{10}SO_2 + O \text{ giebt } C_8H_{10}SO_3.$$

Blaues Lackmuspapier wird von ihr zunächst geröthet, dann, wie von freier schwefliger Säure, gebleicht. Doch geht die Umwandlung in Xylolschwefelsäure viel langsamer vor sich, als die Umwandlung der homologen benzolschwefligen und toluolschwefligen Säure in die sauerstoffreicheren Säuren. Aus einer Lösung von Chromsäure reducirt sie momentan Chromoxyd. Die Salze der xylolschwefligen Säure werden durch Sauerstoff nicht verändert. Die freie Säure wurde nicht analysirt.

Baryumsalz auf oben angegebene Weise erhalten, bildet kleine weifse Blättchen, die sich in heifsem Wasser leicht, schwieriger in heifsem Weingeist lösen. Das lufttrockene Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser (H_2O), welche es beim Erhitzen auf 140° verliert. Zur Analyse diente bei dieser Temperatur getrocknetes Salz.

I. 0,3030 Grm. gaben 0,1490 $SBaO_4$
II. 0,2130 „ „ 0,1040 $SBaO_4$
III. 0,5550 „ „ 0,8160 CO_2 und 0,1950 H_2O,

woraus sich die Formel $\left.\begin{matrix}(C_8H_9SO)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}O_2$ berechnet.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{16}	192	40,3	—	—	40,5
H_{18}	18	3,7	—	—	3,9
Ba	137	29,0	28,9	28,7	—
S_2	64	13,5	—	—	—
O_4	64	13,5	—	—	—
	475	100,0.			

Calciumsalz, wie das Baryumsalz dargestellt, gleicht diesem in Krystallform und ist in Wasser etwas leichter löslich, als dieses. Es enthält im lufttrockenen Zustande 3 Mol. H_2O und verliert diese bei 140° *).

0,1525 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,041 $CCaO_3$ = 10,8 pC. Ca.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_8H_9SO)_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2$ verlangt 10,6 pC. Ca.

Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen geben mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei schwere weifse, selbst in kochendem Wasser wenig lösliche Niederschläge.

Aethyläther. — Durch Kochen der xylolschwefligen Säure mit salzsäurehaltigem Weingeist dargestellt. Bernsteingelbe, bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüssige, schwach riechende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Weingeist. Nicht unzersetzt flüchtig.

0,1570 Grm. über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet gaben 0,3485 CO_2 und 0,1015 H_2O.

Berechnet nach Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_9SO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$			Gefunden
C_{10}	120	60,6	60,5
H_{14}	14	7,1	7,2
S	32	16,1	—
O_2	32	16,2	—
	198	100,0.	

Die xylolschweflige Säure verhält sich bei ihren Reactionen ganz so, wie die homologen Verbindungen, wie aus Folgendem hervorgeht.

---

*) Die Zahlen, aus welchen der Krystallwassergehalt des Baryum- und Calciumsalzes berechnet worden sind, sind uns leider verloren gegangen. Deshalb führen wir sie nicht an.

Einwirkung von Chlor auf xylolschweflige Säure. — Chlor führt die xylolschweflige Säure mit Leichtigkeit in das Chlorür der Xylolschwefelsäure über; dieses ist identisch mit dem aus sulfoxylolsaurem Salze durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid entstehenden Chlorüre. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :

$$C_8H_{10}SO_2 + 2\,Cl = HCl + C_8H_9ClSO_2.$$

Xylolschweflige Säure wurde mit Wasser übergossen und in die Flüssigkeit unter gelinder Erwärmung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet; das Sulfoxylolchlorür mit Wasser gewaschen, in reinem Aether gelöst und nach Verdunstung des Aethers im Vacuo neben Schwefelsäure und Kali getrocknet.

0,140 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,097 AgCl = 17,1 pC. Cl. Sulfoxylolchlorür $C_8H_9ClSO_2$ enthält 17,4 pC. Cl.

Der Rest des Sulfoxylolchlorürs wurde durch Barymhydrat zersetzt; das dabei entstehende sulfoxylolsaure Baryum, kleine weifse Blättchen, durch Umkrystallisiren gereinigt, bei 140° getrocknet und analysirt.

0,1625 Grm. gaben 0,0760 $SBaO_4$ = 27,5 pC. Ba. Snlfoxylolsaures Baryum $\left.\begin{matrix}(C_8H_9SO_2)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$ enthält 27,0 pC. Ba.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. — Mit einem Gemische von Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung, wird die xylolschweflige Säure mit Leichtigkeit in Xylylsulfhydrat übergeführt :

$$C_8H_{10}SO_2 + 4\,H = 2\,H_2O + C_8H_{10}S.$$

Das auf diese Weise erhaltene Xylylsulfhydrat ist mit dem von Yssel de Schepper aus Sulfoxylolchlorür zuerst dargestellten und untersuchten Producte identisch *).

Xylolschweflige Säure wurde in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zink und verdünnter Schwefel-

*) Vgl. Zeitschrift für Chemie a. a. O.

säure gegeben, das Xylylsulfhydrat nach einiger Zeit mit den Wasserdämpfen überdestillirt und durch fractionirte Destillation gereinigt. Es siedete constant zwischen 210 und 215° (Yssel de Schepper giebt 213° an), besafs einen eigenthümlichen widerlichen Geruch, war in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser löslich; die alkoholische Lösung desselben wurde durch essigsaures Blei schön gelb, durch Kupfer- und Silbernitrat blafsgelb gefärbt; die entstehenden Verbindungen sind am Lichte veränderlich. Sie bilden sich schon, wenn man einen mit dem Metallsalze imprägnirten feuchten Papierstreifen in eine xylylsulfhydrathaltige Atmosphäre hineinbringt. Beim Stehen an der Luft wird das Xylylsulfhydrat allmälig fest, wahrscheinlich, indem es durch den Sauerstoff zu Bisulfür wird :

$$2\,(C_8H_{10}S) + O = H_2O + \left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}S_2.$$

Verhalten gegen schmelzendes Kaliumhydrat. — Trockenes xylolschwefligsaures Kalium wurde mit etwas mehr als dem gleichen Mol. Kaliumhydrat in einer kleinen Retorte im Oelbade erhitzt; zwischen 250 und 300° wurde das Gemisch teigig und es destillirte Xylol über. Im Rückstand befand sich schwefligsaures Salz. Die Reaction veranschaulicht folgende Gleichung :

$$C_8H_9KaSO_2 + KaHO = SKa_2O_3 + C_8H_{10}.$$

Die Zersetzung geht leicht und ohne Bildung von Nebenproducten vor sich. Leider reichte die Menge des erhaltenen Xylols zu einer genauen Siedepunktsbestimmung nicht aus. Es wurde deshalb aus demselben durch Lösen in Nordhäuser Schwefelsäure Sulfoxylolsäure dargestellt, diese in Baryumsalz verwandelt und dieses analysirt.

0,1660 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,0770 $SBaO_4$ = 27,3 pC. Ba.

Sulfoxylolsaures Baryum enthält 27,0 pC. Ba.

Verhalten beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre. — Auch bei dieser Reaction verhält sich die xylolschweflige Säure analog der benzolschwefligen und toluolschwefligen Säure; sie zerfällt in Sulfoxylolsäure und Oxyxylylbisulfür nach der Gleichung:

$3\,C_8H_{10}SO_2$ geben H_2O + $C_8H_{10}SO_3$ (Xylolschwefelsäure) + $C_{16}H_{18}S_2O_2$ (Oxyxylylbisulfür).

$3\,C_6H_6SO_2$ geben H_2O + $C_6H_6SO_3$ (Benzolschwefelsäure.) + $C_{12}H_{10}S_2O_2$ (Oxyphenylbisulfür.)

Xylolschweflige Säure wurde 6 bis 8 Stunden im geschlossenen Rohre mit Wasser auf 150 bis 160° erhitzt. Die Röhren enthielten ein bräunliches dickliches Oel (Ö) und eine drübe stehende saure Flüssigkeit (F). Die Flüssigkeit (F) enthielt Xylolschwefelsäure; aus ihr wurde durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryum das Baryumsalz dargestellt.

0,2680 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,1250 $SBaO_4$ = 27,4 pC. Ba. Sulfoxylolsaures Baryum enthält 27,0 pC. Ba.

Das Oel (Ö) bestand aus *Oxyxylylbisulfür*; es wurde zu seiner Reinigung zunächst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung blieb es beim Verdunsten als gelbliche, geruchlose ölige Masse zurück, die in Wasser und wässerigen Alkalien nicht, in Aether, Benzol, Alkohol leicht löslich war. Mit Zink und Schwefelsäure in Berührung wurde es augenblicklich in Xylylsulfhydrat übergeführt:

$$C_{16}H_{18}S_2O_2 + 6\,H = 2\,H_2O + 2\,C_8H_{10}S.$$

Das Xylylsulfhydrat wurde an seinem eigenthümlichen Geruch und seinem Verhalten gegen Blei und Silbersalze als solches erkannt. Durch Brom wird das Oxyxylylbisulfür in ein nicht krystallisirendes, in Wasser unlösliches, in Aether

und Alkohol lösliches Substitutionsproduct übergeführt, welches sich theilweise in heifsem wässerigem Ammon unter Bildung von Bromammonium und eines aus der heifsen Lösung beim Erkalten sich krystallinisch abscheidenden Amids löst. Blei- und Silbersalze fällen die alkoholische Lösung des Oxyxylylbisulfürs nicht.

Salpetrige Säure wirkt auf eine alkoholische Lösung der xylolschwefligen Säure heftig schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es schied sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz eine harzige Masse ab, welche, nachdem sie mit kohlensaurem Natrium, dann mit Wasser abgewaschen war, mit Aether übergossen wurde. Dieser löste einen Theil auf, welcher beim Verdunsten des Aethers ölförmig zurückblieb und vielleicht aus dem Aethyläther der xylolschwefligen Säure bestand. Das Unlösliche bildete eine krystallinische Masse. Es wurde in heifsem Weingeist gelöst und krystallisirte beim Erkalten der Lösung in kleinen glänzenden harten rhombischen Krystallen heraus, die in Wasser unlöslich waren, sich schwer in heifsem Alkohol, leichter in Benzol lösten und bei 154 bis 155° schmolzen. Die Analyse derselben ergab 50,5 bis 50,7 pC. C, 5,5 pC. H, 5,1 pC. N. (Der Stickstoff wurde nach der volumetrischen Methode bestimmt.)

Die saure wässerige Flüssigkeit enthielt Nitrosulfoxylolsäure. — Auch rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf xylolschweflige Säure ein.

Erwärmt man xylolschweflige Säure vorsichtig mit rauchender Schwefelsäure, so löst sie sich auf; es entsteht erst eine gelbe, dann grüne, schliefslich prachtvoll indigblaue Flüssigkeit; beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung und es werden bräunliche harzige Flocken gefällt. Dieselbe Reaction giebt benzolschweflige und toluolschweflige Säure.

Verhalten des Sulfobenzolamids gegen schmelzendes Kaliumhydrat. — Erhitzt man 1 Mol. Sulfobenzolamid mit ungefähr 2 Mol. Kaliumhydrat, so findet bei dem Schmelzpunkte des Amids eine heftige Reaction statt, es entweicht Wasser, die Masse wird flüssig, bald aber wieder fest. Das so erhaltene Product löst sich leicht in Wasser; aus der wässerigen Lösung wird aber bei Zusatz von Säuren wieder unverändertes, bei 149 bis 150° schmelzendes Sulfobenzolamid gefällt. Wahrscheinlich substituirt das Kalium einen Theil des sogenannten typischen Wasserstoffs des Amids (unter gleichzeitiger Bildung von Wasser), es entsteht eine in Wasser leicht lösliche Verbindung (Sulfobenzolamid ist darin in der Kälte so gut wie unlöslich), welche jedoch durch Säuren unter Regenerirung des Amids wieder zersetzt wird. Erhitzt man das Gemisch von Sulfobenzolamid und Kaliumhydrat noch stärker, so verflüssigt sich dasselbe bei ungefähr 250 bis 300° von Neuem; es tritt nun Ammoniak auf; löst man, sobald die Ammoniakentwickelung beendigt ist, in Wasser, so scheiden Säuren aus der Lösung unter gleichzeitiger Entwickelung von SO_2 Phenol ab, welches durch seinen Siedepunkt und an seinem Verhalten gegen Eisenchlorid u. s. w. leicht als solches erkannt werden konnte. Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt :

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + 3\,KaHO = NH_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Ka \end{matrix}\right\} O + SKa_2O_3 + H_2O.$$

Da die Reaction so leicht und ohne gleichzeitige Bildung von Nebenproducten vor sich geht, so unternahm ich es, das Chlorsulfobenzolamid *) (aus Sulfochlorbenzolchlorür dargestellt) in gleicher Weise mit Kaliumhydrat zu zersetzen, in der Hoffnung, dabei Monochlorphenol zu erhalten, dessen Darstellung durch Einwirkung von schmelzendem Kalium-

*) Vgl. diese Annalen CXLIII, 108.

hydrat auf sulfochlorbenzolsaures Kalium mir nicht gelang, wahrscheinlich, weil bei der hohen Temperatur, bei welcher die Körper erst auf einander einwirken, das Chlorphenol nicht bestehen kann *).

Beim Erhitzen von Sulfochlorbenzolamid mit Kaliumhydrat finden die nämlichen Erscheinungen statt, wie bei Einwirkung der Kaliumverbindung auf Sulfobenzolamid. Beim Schmelzpunkte des Sulfochlorbenzolamids tritt Wasser auf, die Masse wird flüssig, bald wieder fest. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung wieder unverändertes Sulfochlorbenzolamid aus. Bei 250 bis 300° wird das Gemisch von Neuem flüssig und es entwickeln sich reichliche Mengen von Ammoniak. Durch Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung des Reactionsproductes wurde unter Entwickelung von schwefliger Säure ein brauner harziger Körper gefällt, aus welchem durch Aether eine auch in Wasser leicht lösliche chlorfreie Verbindung abgeschieden wurde, welche beim Stehen ihrer concentrirten Lösung über Schwefelsäure zu einem Haufwerke von grofsen breiten, Eisblumen ähnlichen Krystallen erstarrte, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Das von Dubois durch Einwirkung von Sulfurylchlorür auf Phenol dargestellte Monochlorphenol **) konnte unter den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden.

Sulfobenzolchlorür und Cyankalium. — Ich habe früher ***) einen Versuch beschrieben, den ich zur Darstellung eines Sulfobenzolcyanürs aus Cyankalium und Sulfobenzolchlorür, aber mit negativen Resultaten angestellt habe. Als ich einmal auf 3 Mol. in Alkohol gelöstes Sulfobenzol-

---

*) Vgl. diese Annalen CXLV, 325.

**) Zeitschrift f. Chemie, n. F., II, 705.

***) Diese Annalen CXLIII, 228.

chlorür *4 Mol.* Cyankalium hatte einwirken lassen, wurde aus der resultirenden braunen Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser eine reichliche Menge eines braunen harzigen Productes gefällt, welches zunächst mit Kalilauge ausgezogen wurde; das darin Unlösliche bestand vorzugsweise aus Phenylbisulfür $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$, welches aus jenem durch Alkohol ausgezogen und durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnte. Es bildete die so characteristisch riechenden, bei 61 bis 62° schmelzenden kleinen weifsen Nadeln, welche durch Zink und Schwefelsäure in Phenylsulfhydrat übergingen.

Vielleicht entsteht zunächst bei der Reaction Phenylsulfhydrat und erst aus diesem durch Oxydation Phenylbisulfür. Die Entstehung des Sulfhydrats liefse sich möglicherweise so erklären, dafs das Cyankalium mit dem Sauerstoff des Sulfobenzolchlorürs zu cyansaurem Kalium zusammentritt, also in derselben Weise reducirend wirkt, wie Wasserstoff im Entstehungsmomente.

Chlorbenzolschweflige Säure und Natriumamalgam. — Ich habe in meiner gemeinschaftlich mit Brummer*) veröffentlichten Arbeit „über die Sulfochlorbenzolsäure und einige Derivate derselben" angegeben, dafs die chlorbenzolschweflige Säure durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung nicht verändert würde. Diese Angabe beruht auf einem Irrthume. Läfst man die Lösung der chlorbenzolschwefligen Säure lange genug mit einem Ueberschusse von Natriumamalgam in Berührung, so geht sie in die chlorfreie benzolschweflige Säure über. Zugleich bildet sich bei der Reaction eine kleine Menge eines eigenthümlich süfslich riechenden Oeles, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in

*) Diese Annalen CXLIII, 100.

Weingeist und Aether löst und nach und nach krystallinisch erstarrt. Die Zusammensetzung desselben konnte wegen der geringen Quantität nicht ermittelt werden. Durch Zink und Schwefelsäure scheint es in Phenylsulfhydrat übergeführt zu werden.

Greifswald, am 25. November 1867.

Ueber den Carius'schen Propylphycit und die sogenannte Propylphycitsäure;

von *Adolph Claus.*

Schon früher habe ich darauf hingewiesen, von wie wesentlicher Bedeutung die Angaben Carius' über einen *vieratomigen* Alkohol, der vom Stammkern Tricarbonyl (C^3) derivirt, für unsere gegenwärtigen theoretischen Ansichten erscheinen müssen. Der Gesetzmäfsigkeit, die zuerst von Kekulé erkannt und ausgesprochen worden ist : „dafs an *ein und dasselbe* Kohlenstoffatom *nie mehr* als *einmal* Hydroxyl gebunden sein könne" — einer Gesetzmäfsigkeit, für deren Giltigkeit eine grofse Reihe von Erfahrungen zu sprechen scheint, und nach der *allein* sich die Zusammensetzung der Aldehyde und Acetone und ihre Bildung aus den entsprechenden Alkoholen durch Oxydation einfach erklären läfst — wird dadurch direct und unzweifelhaft widersprochen. Das Verlangen, diesen neuen interessanten vieratomigen Alkohol, den uns Carius beschrieben hat, selbst gesehen und unter Händen gehabt zu haben, veranlafste mich, diesen Gegenstand einer wiederholenden Prüfung zu unterwerfen, zumal, falls Carius' Beobachtungen richtig waren, eine Bestätigung derselben nicht minder wünschenswerth, als andernfalls eine

Berichtigung und Widerlegung derselben wichtig erscheinen mufste. Ich glaube, mich dieser Aufgabe um so eher unterziehen zu können, als Carius die weitere Verfolgung seiner Untersuchungen in dieser Richtung aufgegeben zu haben scheint.

Wenn ich vor etwa $1^1/_2$ Jahren vermuthungsweise aussprach, der von Carius als vieratomiger Alkohol angesprochene Phycit möchte Nichts anderes, als der *Aldehyd* der *Glycerinsäure*, und die Propylphycitsäure möchte Nichts anderes, als *diese Säure selbst* sein; so haben mich meine eigenen Erfahrungen über diese Körper jetzt zu der vollsten Ueberzeugung von der Richtigkeit wenigstens des letzten Theiles meiner Vermuthung gebracht, und ohne meine Untersuchungen über diesen Gegenstand für abgeschlossen zu erklären, theile ich die Resultate derselben im Folgenden vorläufig kurz mit.

Das *Dichlorhydrin* ($C^3H^6Cl^2O$), von dem ich, Carius' Methode folgend, bei meiner Untersuchung ausging, war aus Glycerin und Halbchlorschwefel dargestellt; es gelingt sehr leicht, aus ihm das Substitutionsproduct, das Carius *Dichlorbromhydrin* nennt, zu erhalten, wenn man Dichlorhydrin mit seinem gleichen Volum Wasser etwa und dem doppelten Aequivalent Brom in Röhren einschmilzt und diese im Wasserbad erhitzt. Nach acht Stunden ungefähr ist die Farbe des Broms vollkommen verschwunden; eine schwere, schwachgelb gefärbte Flüssigkeit, dem Volum nach etwas mehr, als das angewandte Dichlorhydrin, isl getrennt von einer concentrirten Lösung reiner Bromwasserstoffsäure; die Gefahr der Explosion, die Carius besonders hervorhebt, ist so durch die Gegenwart des Wassers absolut vermieden, ohne dafs die fast gesättigte Bromwasserstofflösung den Verlust einer bemerkbaren Menge des neuen Productes herbeiführte. — Das Dichlorbromhydrin, zuerst mit einer ganz verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali, nachher mit kaltem Wasser

gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, wurde der Destillation unterworfen; gegen 200° C. etwa fängt die Flüssigkeit an zu sieden, aber zugleich erfolgt Zersetzung; Bromdämpfe und Bromwasserstoff treten auf; das Destillat ist schwach roth gefärbt und bei etwa 250° C. ist Alles bis auf einen verhältnifsmäfsig geringen kohligen Rückstand übergegangen; die rothe Farbe des Destillats verschwindet allmälig, allein ein characteristischer Geruch desselben ist, vielleicht der Bromwasserstoffsäure wegen, nicht wahrzunehmen. So oft mit dem von Neuem gewaschenen Destillat die Rectification wiederholt wurde, stets zeigte sich das nämliche Verhalten *).

Der gröfste Theil des Dichlorbromhydrins wurde daher von der Bromwasserstofflösung einfach durch den Scheidetrichter getrennt und direct mit wässeriger Barytlösung (ohne Zusatz von Alkohol) zersetzt; und dieses gelang, theils schnell im Wasserbad, theils langsamer in der Kälte, ohne dafs eine dunklere, als schwachgelbe Färbung der Lösung sich zeigte; der Theil dagegen, welcher mehrmals destillirt war, lieferte schon beim Behandeln mit Aetzbaryt in der Kälte eine stark braun gefärbte Flüssigkeit. An eine *einfache* Zersetzung des Dichlorbromhydrins durch Baryt, wie sie Carius durch eine Gleichung (diese Annalen CXXXIV, 76) erklärt, ist übrigens nicht zu denken. Eine grofse, um nicht zu sagen die gröfste, Menge fällt selbst in der Kälte, sowohl bei überschüssigem Baryt, als auch wenn man denselben nach und nach, so oft

*) Da es auf diese Weise nicht möglich war, die Verbindung im reinen Zustand darzustellen, so habe ich auch keine Analyse derselben gemacht; nur einmal, bei der Zersetzung einer gewogenen Menge derselben mittelst Barythydrats, habe ich eine Bestimmung des entstandenen Chlor- und Brombaryums durch Silber vorgenommen, die freilich um mehr als 1 pC. von den berechneten Zahlen differirte; doch ist, da die Substanz jedenfalls *nicht* rein war, kein Gewicht darauf zu legen.



die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, zufügt, einer *weiteren* Zersetzung anheim. Es scheidet sich, soweit ich bis jetzt sagen kann, *nur* kohlensaurer Baryt ab (Oxalsäure war *absolut nicht* nachzuweisen), und zugleich ist ein durchdringender ätherischer Geruch, aufs Evidenteste an Chlorelayl erinnernd, wahrzunehmen. Auch die Natur dieses Productes habe ich bis jetzt nicht genauer bestimmen können; im Anfang hielt ich dasselbe für ein Gas, da sein Geruch auch bei der Einwirkung des Barythydrats in der Kälte sehr energisch hervortritt; als ich jedoch den Kolben, in dem die Einwirkung vor sich ging, mit einem Gasometer in Verbindung setzte, in welchen ein gasförmiger Körper fast ohne Druck eintreten konnte, erhielt ich einen solchen nicht, wohl konnte ich aber beim Erwärmen im Wasserbad im Hals des Kolbens sich Oeltropfen condensiren sehen, die allmälig wieder verschwanden. Ich glaube, dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs Essigsäure oder Ameisensäure in nicht unbeträchtlicher Menge bei diesem Processe erzeugt werden; meine nächsten Versuche sollen auf ihre Nachweisung gerichtet sein. Bis jetzt war mein Interesse an die Gewinnung des sogenannten Propylphycits so gefesselt, dafs ich der Auffindung von Nebenproducten kein Gramm meines Materials opfern mochte.

Nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure wurde das gebildete Chlor- und Brombaryum durch schwefelsaures Silberoxyd gefällt, filtrirt und sofort das in Lösung vorhandene Silber mittelst Schwefelwasserstoffs ausgeschieden; die saure, freie Schwefelsäure enthaltende Lösung läfst man am Besten, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, einen Tag lang bei 40° C. nicht übersteigender Temperatur stehen, kocht dann, um sicher die letzten Spuren des Schwefelwasserstoffs zu entfernen, noch einmal schnell auf und neutralisirt nun mit kohlensaurem Baryt. Wird die schwefelsaure Lösung längere Zeit gekocht, so tritt leicht

Zersetzung ein, die Flüssigkeit färbt sich braun und es scheidet sich oft eine humusartige Substanz aus; beobachtet man aber die angegebene Vorsicht, so ist die nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts erhaltene Lösung in der Regel nur schwach gelb gefärbt, und sie läfst sich nun bis zur dicksten Syrupconsistenz eindampfen, ohne sich erheblich zu bräunen. — Indessen erleidet sie beim Kochen doch immer allmälig eine Veränderung — sie wird *sauer*. Abgesehen von dieser freien nichtflüchtigen Säure besteht die eingeengte Masse, auch wenn man sie über Schwefelsäure im Exsiccator eingedunstet hat, *nie blofs* aus der *einen* organischen Substanz, die von Carius als Propylphycit bezeichnet wird, sondern daneben enthält sie stets ein Barytsalz gelöst, das sich beim Behandeln mit absolutem Alkohol aus dem Syrup in Gestalt weifser Flocken abscheidet, jedoch in Alkohol nicht ganz unlöslich und daher nur schwierig vollkommen zu entfernen ist. — Es bleibt mir in der That unerklärlich, dafs Carius die Gegenwart dieses Barytsalzes ganz unerwähnt läfst. Im Anfang glaubte ich, dafs die Entstehung der in demselben enthaltenen Säure *nur* von einer secundären Zersetzung bei der *ersten* Einwirkung des Barythydrats, auf das Dichlorbromhydrin herrühren möchte, und dafs, da Carius dazu eine alkoholhaltige Flüssigkeit angewandt hatte, aus dieser die Barytverbindung sich bereits ausgeschieden hätte; allein als ich für die Zersetzung eines anderen Theils Dichlorbromhydrin genau die Vorschrift von Carius befolgte (1 Vol. Hydrin, 3 Vol. Alkohol und 10 Vol. Wasser), war die Barytverbindung in reichlich der gleichen Menge in dem eingedampften Syrup vorhanden. Aus allen meinen Versuchen geht denn auch mit Bestimmtheit hervor, dafs sich der gröfste Theil dieser Säure erst nach und nach beim Reindarstellen der ursprünglich entstandenen Substanz *aus dieser* bildet, und nicht schon durch die erste Behand-

lung mit Aetzbaryt *direct aus dem Hydrin* entsteht. In der That konnte ich einen Theil des erhaltenen Syrups, den ich durch 3- bis 4 maliges Behandeln mit absolutem Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösungen so ziemlich von allem Barytsalz befreit hatte, durch nicht einmal sehr lange fortgesetztes Kochen mit Wasser schliefslich vollkommen in eine Säure überführen, deren Barytverbindung mit dem oben erwähnten Salz in allen Eigenschaften übereinstimmt. Endlich wird durch directe Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls die *nämliche Säure* erhalten. Nach allen Reactionen derselben, die ich genau mit denen von Glycerinsäure, die aus Glycerin durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt war, verglichen habe, *ist sie Nichts anderes als Glycerinsäure.* Die folgenden Resultate von Barytbestimmungen mögen als weitere Belege dienen.

Wasserfreier glycerinsaurer Baryt verlangt 39,5 pC. Ba; bei drei Bestimmungen, die mit Salz, das bei 140° C. getrocknet war, ausgeführt wurden, ergaben sich : 38,9, 39,6, 39,4 pC. Ba; die lufttrockenen Substanzen verloren beim Erhitzen auf 140° C. 2,8 bis 3,6 pC. Wasser, also Mengen, die ganz ähnlich, wie Sokoloff (diese Annalen CVI, 104) für glycerinsauren Baryt gefunden hat, einem Krystallwassergehalt nicht entsprechen können. Bei einer vierten Bestimmung wurden allerdings 43,2 pC. Ba gefunden; es war diese jedoch mit Substanz vorgenommen, welche, nicht weiter gereinigt, direct aus dem eingedampften Syrup durch absoluten Alkohol ausgeschieden war, und zwar rührte sie von einer Darstellung her, bei welcher vor dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt jedes Erhitzen vermieden war. Ich vermuthe, dafs der höhere Barytgehalt durch die Gegenwart von Essigsäure oder einer anderen Säure von geringerem Moleculargewichte bedingt wurde, die eben vor

der Neutralisation mit kohlensaurem Baryt nicht entfernt worden war.

Die Entstehung von Glycerinsäure auf diese Weise kann, vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet, durchaus nichts Ueberraschendes haben. Selbst wenn man annimmt, dafs aus dem Dichlorbromhydrin in Folge der Substitution des Chlors und des Broms durch Hydroxyl ein *vieratomiger* Alkohol wirklich gebildet würde; so könnte man für den Ausdruck seiner chemischen Constitution, nach den jetzt wohl kaum noch einen Zweifel gestattenden Kenntnissen über die Structur des Glycerins, nur zwischen den beiden folgenden Formeln schwanken :

$$
\begin{array}{l}
C\begin{array}{l}OH\\OH\\H\end{array}\\
\;|\\
C\begin{array}{l}OH\\H\end{array}\\
\;|\\
C\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}
\end{array}
\qquad \text{oder} \qquad
\begin{array}{l}
C\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}\\
\;|\\
C\begin{array}{l}OH\\OH.\end{array}\\
\;|\\
C\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}
\end{array}
$$

Für die Erklärung einer directen Oxydation mufs dann nach allen bis jetzt bekannten Analogieen weiter angenommen werden, dafs sich dieselbe auf die Bindung *desjenigen* Kohlenstoffatoms erstreckt, welches bereits, um so zu sagen, am Weitesten oxydirt ist. Für die zweite Formel würde dieses das mittlere Kohlenstoffatom sein; da für dieses aber, so lange die drei Kohlenstoffatome in Verbindung mit einander sind, eine Oxydation nicht möglich ist, so würde ein vieratomiger Alkohol von der Constitution der zweiten Formel dabei in kohlenstoffärmere Verbindungen gespalten werden müssen, in ähnlicher Weise, wie wir es beim Aceton in der That sehen. Die zweite Formel müfste also für den hypothetischen Propylphycit diesen Betrachtungen gemäfs aufzugeben sein, und es blieb dann nur die erstere Formel übrig,

aus der sich nach dem eben Gesagten die Bildung von *Glycerinsäure* bei der Oxydation ganz von selbst folgert.

Für die Behauptung, dafs der bei der Zersetzung des Dichlorbromhydrins entstehende Körper *kein vieratomiger Alkohol*, sondern ein *Aldehyd*, welcher an zwei weiteren Kohlenstoffatomen Alkoholbindungen führt, sei, ist also die Entstehung von Glycerinsäure bei seiner Oxydation an und für sich *nicht* beweisend; wenn auch die Leichtigkeit, mit der der Uebergang in die Säure vor sich geht, dafür sprechen mag. Bei der Schwierigkeit, welche sich für die Reindarstellung dieser Verbindung ergiebt, wage ich es nicht, schon jetzt meine Meinung über die Natur derselben *ganz bestimmt* auszusprechen; ja ich möchte selbst daran zweifeln, dafs ich sie bis jetzt vollkommen rein unter Händen gehabt habe. Wenigstens anders als mit *saurer* Reaction habe ich sie nie erhalten können, und da, wie oben erwähnt, von der Darstellung her immer glycerinsaurer Baryt vorhanden ist, der nur durch mehrmaliges Fällen mit Alkohol entfernt werden kann, so nimmt bei dieser Operation die saure Reaction immer mehr zu. Neutralisirt man diese freie Glycerinsäure, so mufs zum Abscheiden des gebildeten Salzes wiederum mit Alkohol gefällt werden, bei dessen Verdunsten nun stets wieder von Neuem Säure erzeugt wird. Am Reinsten glaube ich bis jetzt noch die Bleiverbindung dargestellt zu haben. Es wurde dabei so verfahren, dafs die genau neutralisirte Lösung schnell eingedampft, mit absolutem Alkohol versetzt und die erhaltene Lösung nach dem Zusatz von Wasser in einer Retorte destillirt wurde, bis fast aller Alkohol entfernt war; die rückständige wässerige Lösung wurde nun zunächst mit ein Paar Tropfen basisch-essigsauren Blei's versetzt, wodurch Glycerinsäure gefällt wird; von diesem ersten Niederschlag, in dem voraussichtlich alle Glycerinsäure enthalten sein mufste, wurde filtrirt und nun mit mehr Bleiessig ein

neuer Niederschlag dargestellt, der möglichst bei Luftabschlus filtrirt und getrocknet zur Analyse diente. Die Bleibestimmungen wurden mit 1) einfach über Schwefelsäure, 2) bei 120° und 3) bei 140° C. im Luftbad getrockneter Substanz vorgenommen. Die Ergebnisse waren 1) 69,6 pC., 2) 70,4 pC. und 3) 70,5 pC. Pb. Von einer Ausgabe von Wasser, oder irgend einer Veränderung der rein weifsen Substanz beim Erhitzen auf 140° C. war Nichts wahrzunehmen. Die Formel $C^3H^4O^3Pb$ verlangt 70,2 pC. Pb. Es entsprechen diese Resultate also der Bleiverbindung des Glycerinsäurealdehyds *), in welchem die beiden Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxyle durch Blei vertreten wären :

$$\begin{array}{l} C^{H^2}_{O} \\ | \quad \rangle Pb \\ C^{O}_{H} \\ | \\ C^{H}_{O} \end{array}$$

Der Rest dieser, wie ich glaube, reinen Bleiverbindung wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung vom Schwefelblei filtrirt und eingedampft. Mit Ammoniak übergossen löst sie sich leicht vollkommen auf und nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks hinterbleibt eine in Nadeln krystallisirte Substanz. Diese wird von verdünnter Salzsäure leicht gelöst, liefert aber beim Versetzen mit Platinchlorid *nur* Platinsalmiak, keine Spur der Verbindung einer organischen Ammoniakbase. Nach dem Entfernen des Platinsalmiaks resultirt in der eingedampften Lösung fast reine

---

*) Die Formel eines acetonartigen Körpers, in welchem die Bindung der beiden Affinitäten eines Sauerstoffatoms durch das *mittlere* Kohlenstoffatom anzunehmen wäre, kann aus dem oben erwähnten Grunde der Ueberführung in Glycerinsäure nicht in Betracht kommen.

Glycerinsäure, so dafs nach diesem Versuch nicht zu entscheiden ist, ob die Glycerinsäure durch die Einwirkung des Ammoniaks selbst gebildet wird, oder ob zuerst eine Verbindung des ursprünglichen (aldehydartigen?) Körpers mit Ammoniak entsteht, die sich beim Versetzen mit Salzsäure wieder spaltet, so dafs beim nachherigen Eindampfen erst die Glycerinsäure durch allmälige Oxydation erzeugt wird.

Auch der Versuch, eine Verbindung des fraglichen Aldehyds durch Behandeln mit sauren schwefligsauren Alkalien darzustellen, hat mir noch kein schlagendes Resultat geliefert; freilich habe ich bis jetzt dazu nur von der Substanz, die noch durch glycerinsauren Baryt verunreinigt war, verwenden können. — Beim Vermischen dieser bis zur Syrupconsistenz eingeengten Masse mit saurem schwefligsaurem Ammoniak entstand ein Niederschlag von schwefligsaurem Baryt, der keine Spur einer organischen Substanz enthielt. Die davon abfiltrirte Lösung lieferte beim Eindampfen ein durchaus krystallinisches Product, in dem ich schwefligsaures und glycerinsaures Ammoniak nachweisen, aus dem aber mittelst absoluten Alkohols *keine Spur* der unveränderten Substanz mehr ausgezogen werden konnte; ob eine Verbindung derselben mit dem schwefligsauren Salz vorhanden, oder ob sie vollständig in Glycerinsäure übergeführt war, mufs ich vor der Hand dahin gestellt sein lassen.

Die Erfahrung der leichten Oxydirbarkeit, der die aus dem Dichlorbromhydrin zunächst entstehende Verbindung anheimfällt, hatte mich den gröfsten Theil der mir zu Gebote stehenden Substanz gekostet, so dafs ich gegenwärtig leider keine weiteren, namentlich keine elementaranalytischen Belege beibringen kann. Mit der Beschaffung von neuem Material in gröfserer Menge bin ich eben beschäftigt und hoffe in Kürze ausführlichere Mittheilungen machen zu können; doch glaube ich, dafs auch diese vorläufige Mittheilung bei dem

Interesse, welches das vorliegende Thema wohl für die meisten Chemiker haben wird, nicht unerwünscht sein möchte.

Freiburg im Breisgau, Februar 1868.

Ueber eine directe Verbindung von Aldehyd und Cyanwasserstoffsäure;

von *Maxwell Simpson* und *Arm. Gautier* *).

Die Synthese des Alanins mittelst Aldehyd-Ammoniaks und Cyanwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure, und die der Milchsäure durch Kochen einer wässerigen Lösung dieser letzteren Säuren bei Anwesenheit von gewöhnlichem Aldehyd, machten die Existenz eines intermediären Körpers wahrscheinlich, welcher aus der Vereinigung der Cyanwasserstoffsäure mit dem Aldehyd entstehe und die erste Phase der im Vorstehenden erwähnten Reactionen abgebe. Dieser Körper soll in der vorliegenden Mittheilung besprochen werden.

Mischt man 1 Molecul gut entwässerten gewöhnlichen Aldehyds mit 1 Molecul wasserfreier Cyanwasserstoffsäure, so lösen sich beide Substanzen ohne weiter auf einander einzuwirken, und auch Erhitzen auf 100° kann ihre Vereinigung nicht beschleunigen. Aber läfst man beide Substanzen während 10 bis 12 Tagen bei 20 oder 30° zusammen, so geht ihre Vereinigung allmälig vor sich, obgleich die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig und farblos bleibt. Wird sie dann der Destillation unterworfen, so beginnt sie gegen 160° zu sieden und geht sie fast vollständig zwischen 174

---

*) Compt. rend. LXV, 414.

und 185° über. Der constante Siedepunkt ist zwischen 182 und 184°.

Destillirt man die bei dieser Temperatur siedende Flüssigkeit abermals, so bemerkt man, dafs ein grofser Theil bei 40 bis 60° übergeht, und dafs sich, lediglich durch das langsame Verdampfen des bei 183° siedenden Körpers, wiederum ein Gemische gebildet hat, welches eine beträchtliche Menge der diesen Körper zusammensetzenden Substanzen : Aldehyd und Cyanwasserstoffsäure, enthält.

Wird diese in solcher Weise zerfallene Flüssigkeit abermals sich selbst überlassen, so destillirt sie nach einigen Tagen wiederum gegen 183°.

Die rasch bei 180° (*a*) und bei 183 bis 184° (*b*) siedenden Portionen ergaben bei der Analyse die folgenden Resultate :

	Gefunden		Berechnet
	a.	*b.*	f. $\text{€NH}, \text{€}_2\text{H}_4\text{⊖}$
C	49,78	51,70	50,71
H	7,44	7,64	7,04
N	20,42	—	19,83.

Diese Analysen beweisen, dafs dieser Körper aus der directen Vereinigung von 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure mit 1 Mol. Aldehyd resultirt, und dafs sein wahrer Siedepunkt zwischen 180 und 184° liegt.

Versuche, welche mit Mischungen von Cyanwasserstoffsäure und Aldehyd nach verschiedenen Verhältnissen ausgeführt wurden, zeigten uns, dafs unter verschiedenen Umständen, was Zeit und Temperatur betrifft, sich immer derselbe Körper bildet. Indem wir hier lediglich auf die synthetische Darstellung desselben Bezug nehmen, benennen wir ihn als die *Cyanwasserstoffsäure-Verbindung des Aldehyds.*

Diese Verbindung ist eine farblose, ölig aussehende Flüssigkeit, von schwachem Geruch, welcher an den der

beiden zusammensetzenden Substanzen erinnert, von bitterem und scharfem Geschmack; sie krystallisirt nicht bei — 21°, wird aber bei dieser Temperatur syrupartig und dick. Sie kann ziemlich lange einer Temperatur von 150° ausgesetzt sein, ohne sich bemerkbar zu verändern oder zu zerfallen, aber bei 180° wird ihre Neigung, sich zu spalten, ziemlich grofs, und man mufs die Destillation beschleunigen, um das Zerfallen eines beträchtlichen Theiles zu verhüten. Sie ist nach allen Verhältnissen in Wasser und in absolutem Alkohol löslich. Luft und Zeit scheinen sie keine Veränderung erleiden zu lassen. Bei 3- bis 4stündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° bleibt die Cyanwasserstoffsäure-Verbindung des Aldehyds unverändert, und sie kann durch Destillation wieder abgeschieden werden.

Aetzkali spaltet sie zuerst in ihre beiden Bestandtheile, Cyanwasserstoffsäure und Aldehyd, bildet Cyankalium, entwickelt dann Ammoniak und giebt Aldehydharz.

Ammoniakgas löst sich bei — 10° in ziemlich grofser Menge in der Cyanwasserstoffsäure-Verbindung des Aldehyds auf. Es beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur einzuwirken. Schmilzt man die Röhre, welche die bei — 10° gesättigte Verbindung enthält, zu und erhitzt sie auf 100°, so wird das Ammoniakgas in gröfserer Menge absorbirt, und die vom überschüssigen Ammoniakgas befreite Flüssigkeit hinterläfst einen syrupartigen gelblichen, in Wasser und in Aether löslichen, bitter schmeckenden, schwach riechenden Körper, welcher sich theilweise schon bei 100° verflüchtigt und eine alkalische Reaction besitzt. Bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure wird dieser Syrup zu einer krystallinischen, aus chlorwasserstoffsaurem Salze bestehenden Masse; dieses Salz giebt mit Platinchlorid einen in Wasser ziemlich löslichen, in ätherhaltigem Alkohol unlöslichen Niederschlag; die Analysen dieses Platindoppelsalzes waren

indessen noch nicht so übereinstimmend, dafs wir hier mit Zuversicht die Zusammensetzung dieser Base angeben könnten. — Wässeriges Ammoniak scheint in derselben Weise einzuwirken.

Chlorwasserstoffsäure in concentrirter Lösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft auf die Cyanwasserstoffsäure-Verbindung des Aldehyds ein; aber man kann diese beiden Körper unterhalb 0° leicht mit einander mischen. Läfst man dann den offenen Kolben, in welchem die Mischung sich befindet, sich langsam erwärmen, so gesteht die Flüssigkeit bald zu einer krystallinischen Masse. Setzt man dann zu dem Gemische Wasser, dampft zur Trockne ab, behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, filtrirt und dampft die Lösung abermals im Wasserbad ein, so bleibt ein syrupartiger, wenig gefärbter Rückstand, welcher mit Wasser verdünnt und mit einem Ueberschusse von reinem Zinkoxyd behandelt nach dem Filtriren hübsche farblose prismatische Krystalle eines Zinksalzes gab, das durch die folgende Analyse als milchsaures Zink erkannt wurde :

	Gefunden	Berechnet f. $C_3H_5Zn'O_3$
C	29,84	29,63
H	4,52	4,18
Zn	26,77	26,75.

Die Einwirkung der wässerigen Chlorwasserstoffsäure geht also vor sich gemäfs der Gleichung :

$$CNH, C_2H_4O + HCl + 2\,H_2O = NH_4Cl + C_3H_6O_3.$$

Die Unlöslichkeit dieses milchsauren Zinks in Alkohol, seine Unveränderlichkeit bei 150° und seine Krystallform lassen uns schliefsen, dafs wir hier die Gährungs-Milchsäure und nicht Fleisch-Milchsäure erhalten haben. — Die Einwirkung des Kali's und die der Chlorwasserstoffsäure beweisen also, dafs die von uns dargestellte Verbindung mit dem Monocyanhydrin des Glycols isomer und nicht identisch ist.

Wir haben versucht, die Dampfdichte dieser Verbindung zu bestimmen, aber die Eigenschaft der letzteren, sich oberhalb 200° zu verharzen, liefs diesen Versuch fruchtlos sein. Wenn man von dem Gewichte des Dampfes, welcher in dem zur Dichtigkeitsbestimmung dienenden Ballon enthalten ist, das Gewicht des darin gebildeten harzartigen Körpers abzieht, so erhält man durch die Rechnung die Dampfdichte der Cyanwasserstoffsäure. Jedenfalls erscheint es uns für die hier besprochene Verbindung, nach der Zersetzung derselben zu Milchsäure bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und nach der leichten Spaltung derselben durch Wärme zu Cyanwasserstoffsäure und gewöhnlichem Aldehyd, als sicher, dafs sie aus der Vereinigung von je Einem Molecul der beiden sie zusammensetzenden Substanzen resultirt, und nicht aus der Vereinigung von Cyanwasserstoffsäure mit Elaldehyd oder Paraldehyd.

Die Cyanwasserstoffsäure-Verbindung des Aldehyds scheint uns eines der interessantesten Beispiele dafür abzugeben, wie eine organische Verbindung bei ihrer Verdampfungstemperatur gespalten und bei verlängerter Einwirkung der Zeit wieder gebildet werden kann.

Diese Untersuchung ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber die relative Constitution der Fleischbasen und die einfachste Synthese des Guanidins;

von *Emil Erlenmeyer.*

Mit der Bearbeitung der Capitel Glycolcyamin, Glycocyamidin, Kreatin und Kreatinin für mein Lehrbuch beschäf-

tigt, suchte ich die — relativ zu den bekannten Zersetzungsweisen und Bildungsweisen dieser Substanzen — wahrscheinlichsten Ausdrücke ihrer Constitution zu ermitteln. Ich wurde zu den folgenden geführt :

Glycocyamin	Kreatin
$\begin{array}{l} \mathrm{HN-CH_2} \\ \mathrm{HNC\ \ COOH} \\ \mathrm{H_2N} \end{array}$	$\begin{array}{l} \mathrm{H_3C-N-CH_2} \\ \mathrm{HNC\ \ COOH} \\ \mathrm{H_2N} \end{array}$
Guanidinessigsäure	Methyluraminessigsäure.
Glycocyamidin	Kreatinin
$\begin{array}{l} \mathrm{HN} \diagdown \\ \mathrm{HNC\ \ CH_2} \\ \mathrm{HN} \diagup \mathrm{CO} \end{array}$	$\begin{array}{l} \mathrm{H_3C-N} \diagdown \\ \mathrm{HNC\ \ CH_2} \\ \mathrm{HN} \diagup \mathrm{CO} \end{array}$
Glycolylguanidin	Glycolylmethyluramin.

Nach diesen Annahmen mufste bei der von Strecker entdeckten Bildungsweise des Glycocyamins und bei der von Volhard ausgeführten Synthese des Kreatins der Angriff des Cyanamids nicht an dem Sauerstoff (wie bei der Harnstoffbildung), sondern an dem Stickstoff des Glycocolls resp. Sarkosins stattgefunden haben.

Ich dachte nun, wenn es gelänge, durch Vereinigung von Cyanamid mit Ammoniak Guanidin zu erzeugen :

$$\underset{\underset{\mathrm{NH_2}}{|}}{\mathrm{C}} \equiv \mathrm{N} + \mathrm{NH_3} = \overset{\overset{\mathrm{NH_2}}{|}}{\underset{\underset{\mathrm{NH_2}}{|}}{\mathrm{C}}} = \mathrm{NH}$$

so wäre damit am Sichersten bewiesen, dafs ein solcher Angriff von Seiten des Cyanamids am Stickstoff möglich ist.

Ich leitete Chlorcyan in weingeistiges Ammoniak und erhitzte das gebildete Cyanamid mit dem entstandenen Salmiak in der alkoholischen Lösung einige Zeit bei 100° in zugeschmolzenem Rohr. Noch ehe der Salmiak vollständig verschwunden war, prüfte ich die Lösung auf Guanidin und fand darin wirklich eine erhebliche Menge vor.

Ich zweifle nicht daran, dafs sich so auch das Methyluramin aus Methylamin wird gewinnen lassen.

Im Augenblick bin ich damit beschäftigt, das Phenylur-amin resp. Phenylguanidin, das Intermediäre des Melanilins und Guanidins aus Cyanamid und salzsaurem Anilin darzustellen.

Ich werde bald Ausführlicheres mittheilen.

Heidelberg, den 23. Februar 1868.

Eine Antwort;

von *A. Butlerow.*

Die im Januarhefte dieser Annalen erschienene, „*Zur Abwehr*" betitelte Notiz von Lothar Meyer ist mir erst jetzt bekannt gworden. Da diese Notiz, trotz ihres Titels, zur Hauptaufgabe hat, mich zu beschuldigen, dafs ich Verdienste Anderer mir zuzuschreiben suche, und da ich Herrn Meyer zu solch' einer Beschuldigung, ebenso wie er mir zu meiner Reclamation, nicht die geringste Berechtigung zuzugestehen vermag, so kann ich die Antwort nicht schuldig bleiben. Jene Beschuldigung zurückweisend, mufs ich in einer ganz bestimmten Weise erläutern, was ich als mir wirklich zukommend ansehe.

Ich war stets und bin auch jetzt weit davon entfernt, die brillanten Verdienste Kekulé's im theoretischen wie im thatsächlichen Gebiete unserer Wissenschaft zu verkennen. Den Begriff von chemischer Structur halte ich, wie auch Herr L. Meyer, für eine Consequenz des Erkenntnisses der Valenz von Elementen und besonders für die des von Kekulé zuerst erkannten und ausgesprochenen Satzes, dafs der Kohlenstoff tetravalent ist; ich glaube auch, dafs die Idee von Verkettung der Atome diesem Forscher zu der Zeit, wo er die Verkettung von Typen vermittelst polyvalenter Radicale in klarer Weise auseinandersetzte, nicht fremd bleiben konnte.

Dafs ferner die von Couper (leider nur kurz) ausgesprochenen Ansichten mit den jetzt fast allgemein anerkannten identisch sind, verneine ich nicht, und sicher sind die von Couper gegebenen Formeln rationelle Formeln im gegenwärtigen Sinne des Wortes, d. h. Constitutionsformeln oder Formeln chemischer Structur.

Dem aber, was Herr L. Meyer über die consequente Durchführung und ausgedehnte Anwendung der neu erkannten Sätze sagt, wird, wie ich glaube, ein unparteiischer Mann nicht vollständig beistimmen können. Das von L. Meyer am Schlusse seiner Notiz Ausgesprochene mufs ich hier in folgender Weise wiederholen : Am Wenigsten sollte man dem Manne *allein*, dessen ausgezeichnete wissenschaftliche Verdienste Niemand bestreiten kann noch will, und dem ungetheilt die Ehre gebührt, den wichtigen Satz von der Tetravalenz des Kohlenstoffs aufgestellt, in bestimmten wichtigen Kapiteln der Wissenschaft scharfsinnige theoretische Anschauungen gegründet und überhaupt zum Fortschreiten der Chemie so Vieles geleistet zu haben — das zuzuschreiben, was ihm nicht anders als *neben den Anderen* gehört.

Couper ist leider zu früh von der wissenschaftlichen Bahn fortgerissen worden; Kekulé, wie den anderen Theoretikern, stand aber, nach dem Erkenntnifs neuer Sätze, noch ein weiterer Schritt bevor : die typischen Anschauungen weglassend, mufste man jetzt das neue Princip zum ausschliefslichen Wegweiser emporheben. Dieses geschah bekanntlich nicht sogleich. Hier, wie sonst gewöhnlich, entwickelten sich die Consequenzen des als wissenschaftlich wahr Erkannten nur allmälig und die ausgedehnte Anwendung nebst der consequenten Durchführung kam erst später.

Die Beweise dazu fehlen nicht : neben der Anerkennung neuer Sätze fand man noch einige Jahre lang Manches, was entweder überflüssig geworden oder sogar mit diesen

Sätzen unvereinbar war. Hierher gehören : der Gebrauch von Typen, sogar von zusammengesetzten und gemischten (ich meine nicht von *typischen Formeln*, sondern von *Typen* selbst); das Aufrechterhalten der älteren Auffassungsweise der Bedeutung rationeller Formeln, nach welcher dieselben nur Umsetzungsformeln sind und für einen und denselben Körper mehrere rationelle Formeln zulässig erscheinen u. s. w. Von ähnlichen, dem neuen Principe nicht ganz entsprechenden Annahmen waren die Schriften Kekulé's nicht immer frei, auch *nachdem* ich meine Ansichten über die chemische Structur dargelegt und die Berurtheilung derselben zum leitenden Princip meiner theoretischen Speculationen gemacht habe.

Ich erkühne mich also, jetzt wie vorher, meine Ansprüche auf einen nicht unbedeutenden Antheil an dem erwähnten weiteren Schritte, an der consequenten Durchführung und ausgedehnten Anwendung des neuen Princips, aufrecht zu erhalten, und glaube zufügen zu müssen, dafs auch Erlenmeyer dasselbe thun könnte. Dafs ich hierbei auf die Aeufserlichkeiten der Formeln gar keinen Werth lege, geht schon aus dem Inhalte meiner älteren Abhandlung : „*Ueber die verschiedenen Erklärungsweisen* u. s. w." (Zeitschr. f. Chemie 1863, S. 500) zur Genüge hervor, und meine Schuld ist es gewifs nicht, wenn diese oder jene von meinen Publicationen, wie es scheint, unbekannt geblieben ist.

Es kann natürlich nicht meine Absicht sein, meine Ansprüche hier mit Citaten zu beweisen zu suchen; wenn man aber meine, seit dem Jahre 1861 erschienenen Schriften mit denen anderer Chemiker in chronologischer Ordnung vergleichen will, so wird man einsehen, dafs jene Ansprüche nicht unberechtigt sind. Ich erlaube mir sogar zu glauben, dafs es für mich viel leichter ist diese Berechtigung zu beweisen, als Denjenigen ihre Ansicht durchzusetzen, welche

wie Herr L. Meyer behaupten wollen, meine Theilnahme an der Durchführung des neuen Princips beschränke sich auf die Bezeichnung desselben als Princip „chemischer Structur“ und auf den Gebrauch einer gewissen Schreibart von Formeln.

Schliefslich will ich bemerken, dafs das Mifsliche des Reclamirens mir nicht entgangen ist; zu demselben bin ich aber geführt worden, weil ich ein *stetes* Verschweigen meiner Aeufserungen von mancher Seite wahrgenommen zu haben glaubte. Mit gegenwärtiger „Antwort“ hoffe und wünsche ich jedoch ein jedes das Theoretische betreffende Reclamiren gänzlich abschliefsen zu können.

Nizza, den 7. März 1868.

Ueber die Bildung des Silbersuperoxyds durch Ozon;

von *F. Wöhler* *).

Leitet man durch Wasser, welches mit Schwefelsäure schwach sauer und dadurch leitend gemacht ist, den electrischen Strom von einigen Bunsen'schen Elementen, indem man als positiven Pol eine Silberplatte anwendet, so fängt diese sogleich an, sich mit einer schwarzen Substanz zu bedecken. Diese Substanz ist Silbersuperoxyd, leicht erkennbar an der Eigenschaft, sich in Ammoniak unter heftiger Entwickelung von Stickgas aufzulösen. Auf diese Weise entstehend, ist es nicht krystallinisch, wie das aus einem gelösten Silbersalz am positiven Pol so schön krystallisirende Superoxyd, sondern es bildet amorphe schwarze Rinden.

Diese Bildungsweise bietet insofern Interesse dar, als es wahrscheinlich ist, dafs sie unmittelbar durch das am posi-

*) Aus den Nachrichten von der K. Gesellschaft der Wissenschaften und der G. A. Universität zu Göttingen, 1868, Nr. 5.

tiven Pol entstehende Ozon stattfindet; denn dafs blankes Silber ohne den electrischen Strom durch ozonisirtes Sauerstoffgas oberflächlich in Superoxyd verwandelt wird, ist schon längst von Schönbein beobachtet und als eine der characteristischen Eigenschaften des Ozons bezeichnet worden. Bei den angestellten Versuchen war der Strom stark genug, um bei Anwendung von Platin als positivem Pol Ozon zu bilden; aber bei Anwendung von Silber war während der Bildung des Superoxyds keine Spur Ozongeruch wahrnehmbar, so dafs also anzunehmen ist, alles Ozon werde sogleich zur Oxydation des Silbers verwendet.

Nachdem sich eine gewisse Menge Superoxyd auf dem Silber abgesetzt hat, fängt es an, schwach Sauerstoffgas zu entwickeln, und zugleich sieht man an dem negativen Pol die Abscheidung einer kleinen Menge von grauem, ganz amorphem metallischem Silber. Auch findet man in der Flüssigkeit stets etwas Silber als Salz aufgelöst. Es sind diefs wahrscheinlich secundäre Erscheinungen, herrührend von der Einwirkung der um den positiven Pol sich sammelnden und auf das Superoxyd zersetzend wirkenden Schwefelsäure.

Dasselbe Verhalten zeigt das Silber, wenn es in einer Lösung von schwefelsaurem Natron steht und der Strom hindurchgeleitet wird. Aber ganz anders ist das Verhalten in einer Lösung von salpetersaurem Kali. Hierbei bildet sich kein Superoxyd, sondern die ganze Flüssigkeit erfüllt sich mit hellbraunem aufgeschlämmtem Silberoxyd.

In einer Lösung von Ferrocyankalium belegt sich das Silber mit weifsem amorphem Ferrocyansilber, und in einer Lösung von Kali-Bichromat mit röthlich-schwarzem, fein krystallinischem chromsaurem Silber, das kein Superoxyd enthält.

Ausgegeben den 6. Mai 1868.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVI. Bandes drittes Heft.

Ueber das Rhodium;

von *R. Bunsen.*

I. Darstellung des reinen Metalls.

Bei der fabrikmäfsigen Verarbeitung der Platinerze ergeben sich drei Producte, die man vornehmlich zur Darstellung der übrigen neben dem Platin auftretenden Metalle zu benutzen pflegt, nämlich :

1) die Erzrückstände, welche bei der Extraction mit Königswasser zurückbleiben, reich an Osmium und Iridium sind und sich daher zur Darstellung dieser beiden letzteren Metalle besonders eignen;

2) das Osmiridium, welches durch Schlämmen aus diesen ersteren Rückständen gewonnen wird, und das am Vortheilhaftesten zur Rutheniumbereitung dient;

3) die Mutterlaugenrückstände, welche aus der von Platin befreiten Königswasserlösung durch Reduction mit Eisen abgeschieden werden und als vorzugsweise reich an Palladium und Rhodium am Zweckmäfsigsten zur Gewinnung dieser Metalle benutzt werden.

Die folgende Untersuchung wurde mit einem Material der letzteren Art angestellt, das mir aus der Kaiserlichen

Münze in Petersburg mit freigiebigster Hand zu Theil geworden ist. Zu den einzelnen Darstellungen wurde jedesmal ein Kilogramm verwandt. Diese Petersburger Rückstände enthalten mit Ausnahme von Osmium alle Platinmetalle und sind wegen ihres verhältnifsmäfsig grofsen Rhodiumgehaltes besonders interessant. Claus, der sich mit denselben ausführlicher beschäftigte, hat es versucht, die grofsen Schwierigkeiten, welche ihrer Bearbeitung entgegenstehen, wenn auch nicht zu beseitigen, doch wenigstens in etwas zu verringern. Das Verfahren, welches er bei seinen Darstellungen befolgte, ist aber immer noch von endloser Weitläufigkeit und kaum ausführbar, wenn man nicht einen grofsen Theil der werthvollen Platinmetalle, welche das Rhodium begleiten, opfern will. Zur Trennung des Rhodiums vom Iridium hat Derselbe das alte ursprüngliche, im Anfange dieses Jahrhunderts von Wollaston angegebene, bisher noch allgemein und ausschliefslich benutzte Verfahren angewandt, welches sich auf die Löslichkeit des Ammonium- oder Kaliumdoppelsalzes des Rhodiumsesquichlorids im Chlorammonium gründet. Schon der Umstand, dafs das Kalium-Iridiumbichlorid, wie ich mich überzeugt habe, von einer mit Rhodiumsalz gesättigten Salmiak- oder Chlorkaliumlösung in erheblicher Menge aufgenommen wird, mufs den gegründetsten Zweifel erwecken, ob das so dargestellte, für das reinste Rhodium bisher gehaltene Metall, welchem Berzelius wie Claus das Atomgewicht 52 zugeschrieben, nicht noch erhebliche Mengen Iridium enthalten hat. Es schien mir daher nothwendig, den alten Weg zu verlassen und ein exacteres Verfahren der Darstellung aufzusuchen, um den Zweifel zu beseitigen, welchen die verschiedenen sich häufig widersprechenden Angaben über das Rhodium noch übrig lassen.

1) *Abscheidung des Platins und Palladiums.*

Die Trennung des in Königswasser unlöslichen Rhodiums, Iridiums und Rutheniums vom Platin und Palladium durch Digestion mit diesem Säuregemisch gelingt bei den fraglichen Rückständen nicht, da ein erheblicher Theil der ersteren Metalle theils in fein zertheiltem Zustande, theils in der Form von Sesquioxydhydraten vorhanden ist und sich in Folge dessen mit den ersteren Metallen in erheblicher Menge auflöst, abgesehen davon, dafs der bei der Behandlung mit jenem Säuregemisch hinterbleibende Rückstand nur äufserst schwer filtrirt werden kann. Dagegen gelingt es leicht, Platin und Palladium fast vollständig und schon fast frei von den übrigen Platinmetallen auszuziehen, wenn man das ursprüngliche Material mit der Hälfte bis ein Drittel seines Gewichts Salmiak gemengt, in einem hessischen Tiegel bis zur *völligen* Verflüchtigung des Salmiaks so lange schwach glüht, bis sich nur noch Dämpfe von Chloreisen zeigen, und wenn man die aus dem Tiegel entfernte Masse dann mit ihrem 2- bis 3fachen Gewicht roher käuflicher Salpetersäure bis zur Syrupconsistenz in einer grofsen Porcellanschale eindampft. Durch das Glühen mit Salmiak werden die nicht der Platingruppe angehörenden Metalle zum Theil in Chlorüre verwandelt, Iridium, Rhodium und Ruthenium unlöslich gemacht und die in dem Darstellungsmaterial vorhandene schleimige Kieselerde in einen pulverförmigen Zustand übergeführt, der ein rasches Filtriren gestattet. Die aus dem Salmiak erzeugten Chlorverbindungen liefern bei der Digestion mit Salpetersäure vollkommen so viel Salzsäure, als zur Lösung des Platins zu Bichlorid ausreicht und das noch vorhandene metallische Kupfer und Eisen wirken auf das in der Salpetersäure gelöste Palladium gerade noch so weit reducirend ein, dafs dieses letztere Metall nicht als Bichlorid, sondern als durch Chlorkalium nicht fällbares Monochlorid in der Lösung

enthalten ist. Man braucht daher nur die durch Behandlung mit Salpetersäure erhaltene Masse mit Wasser zu behandeln, die Lösung durch Filtration zu trennen und mit Chlorkalium zu sättigen, um den gröfsten Theil des Platins sogleich als schon sehr reines hellgelbes Chlorplatinkalium zu erhalten, das zuerst mit Chlorkaliumlösung und dann mit Spiritus ausgewaschen wird, welcher letztere nicht mit der Lösung vereinigt werden darf. Die Platinfällung wog 62 Grm. Die von dem Niederschlag befreite Flüssigkeit bringt man in eine grofse verschliefsbare Flasche, die nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf; wird in diese Flasche Chlor geleitet und so lange von Zeit zu Zeit heftig geschüttelt, bis keine Absorption des den Raum über der Flüssigkeit einnehmenden Gases mehr bemerkbar ist, so scheidet sich alles Palladium als ein zinnoberrother Niederschlag ab, der aus Kaliumpalladiumbichlorid besteht, verunreinigt mit Platin und etwas Rhodium und Iridium. Derselbe wog 157 Grm. Die Flüssigkeit, aus der diese Fällungen gewonnen sind, wird mit Salzsäure bis nicht ganz zur Trockenheit eingedampft. Bei Zusatz von so viel Wasser, als erforderlich war, um beim Zerreiben der Masse mit einem Pistill das Chlorkalium und die übrigen löslichen Salze gerade zu lösen, blieb noch ein schmutzig-chamoisgelber Niederschlag zurück, der durch Filtration getrennt, mit Natronlauge unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol kurze Zeit gekocht, dann mit Chlorwasserstoffsäure bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages versetzt, nach dem Sättigen der abfiltrirten Lösung mit Chlorkalium noch 13,5 Grm. Kaliumplatinbichlorid gab, welches sich bei der Prüfung als chemisch rein erwies. Die Mutterlauge, welche nach allen diesen Abscheidungen übrig blieb, gab mit Salzsäure und Zink geprüft nur noch Kupfer und keine Platinmetalle mehr. Die Scheidung des zinnoberrothen Palladiumniederschlags geschah auf folgende Weise : Derselbe

wurde in kochendem Wasser gelöst, wobei sich schon ein Theil des Palladiumbichlorids unter Chlorentwickelung zu Chlorür reducirt. Nach dem Eindampfen der Lösung mit 60 Grm. Oxalsäure und Wiederauflösen in Chlorkaliumlösung blieben 42 Grm. Kaliumplatinbichlorid zurück, die eigelb und von fremden Beimengungen fast völlig frei waren. Das Auswaschen geschah wie früher. Die braune abfiltrirte Flüssigkeit, welche im Wasserbade etwas eingedampft wurde, setzte beim Erkalten 19 Grm. lauchgrüne grofse und sehr schön ausgebildete durchsichtige Krystalle von Kaliumpalladiumchlorür ab, die zwar noch etwas Chlorkalium beigemengt enthielten, sich aber als vollkommen frei von anderen Platinmetallen bei der Prüfung erwiesen.

Die von diesen Krystallen abgegossene Flüssigkeit mit Natronlösung vorsichtig neutralisirt, gab einen geringen Niederschlag von Eisenoxyd und Kupferoxyd, der entfernt wurde. Auf Zusatz von Jodkalium in der Kälte schied sich alles Palladium als Jodür aus. Da das Jodpalladium in Jodkalium löslich ist, mufs man sorgfältig vermeiden, einen Ueberschufs des Fällungsmittels anzuwenden. Diefs ist leicht zu erreichen, wenn man von Zeit zu Zeit mit einem capillaren Glasfaden vom äufsersten Rande der Flüssigkeit *) ein Tröpfchen zur Prüfung aufsaugt : so lange die Fällung noch nicht vollendet ist, erscheinen die Tröpfchen, auf eine weifse Unterlage gebracht, braun; bei gerade vollendeter Fällung erscheinen sie farblos; der kleinste Ueberschufs von Jodkalium läfst die Flüssigkeit wieder weinroth erscheinen. Es wurden 77 Grm. Jodpalladium erhalten.

Eine Probe des Niederschlags hinterliefs beim Glühen reines metallisches Palladium, das sich leicht und vollständig

---

*) Mit diesem kleinen Kunstgriff kann man fast jeden Bestandtheil einer Flüssigkeit, der einen unlöslichen Niederschlag giebt, in kurzer Zeit volumetrisch bestimmen.

in Salpetersäure löste. Das gesammte, bei der Fällung verbrauchte Jod läfst sich leicht und vollständig in der Form von chemisch-reiner Jodwasserstoffsäure wiedergewinnen und zu späteren Fällungen von Neuem benutzen. Man bringt zu diesem Zwecke das Jodpalladium in eine tubulirte Retorte, deren Hals senkrecht nach unten vor der Lampe ausgezogen ist und in eine Flasche dicht über einer Wasserschicht mündet. Im Tubulus befindet sich ein mit Asbest umwickeltes, fest eingestecktes, mit Gyps eingekittetes Zuleitungsrohr, durch welches man aus einem grofsen Döbereiner'schen Entwickelungsapparat einen langsamen Wasserstoffstrom über die im Retortenbauche befindliche Jodverbindung leitet. Die Retorte wird dabei mit einer Dreibrennerlampe in einem Magnesiabade, wie es weiter unten beschrieben werden soll, so stark erhitzt, dafs fast nur absorbirbare Jodwasserstoffsäure, aber sehr wenig überschüssiger Wasserstoff in der Vorlage aus der ausgezogenen Retortenmündung zum Vorschein kommt. Da das auf diese Weise reducirte Metall sehr kleine Antheile Palladiumsubjodür hartnäckig zurückhält, die es in Salpetersäure theilweise unlöslich machen, so mufs es noch einmal kurze Zeit in einem Wasserstoffstrome stark erhitzt werden.

Die Mutterlauge des in dieser Weise auf Platin und Palladium verarbeiteten zinnoberrothen Niederschlags kann noch etwas Rhodium und Iridium enthalten. Man dampft dieselbe mit wenig Jodkalium zur Trockenheit ein, wobei sich ein Gemenge von Jodrhodium und Jodiridium abscheidet, das man in Königswasser löst und nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren durch saures schwefligsaures Natron trennt, oder besser noch mit dem auf diese Weise später zu bearbeitenden Material vereinigt.

2) *Trennung des Rutheniums und Abscheidung des Iridiums und Rhodiums.*

Der Rückstand, welcher von einem Kilogrm. des in Arbeit genommenen Materials nach der Behandlung mit Salpetersäure zurückgeblieben war, wog 0,4 Kilogrm. Aus demselben müssen zunächst die Platinmetalle in der zur weiteren Bearbeitung geeigneten Form extrahirt werden. Nach der von Hefs in Petersburg vorgeschlagenen Methode der Schmelzung mit Zink für sich gelingt eine solche Extraction nur höchst unvollkommen und nicht ohne die erheblichsten Verluste. Folgendes Verfahren, welches sich auf das Verhalten des Zinks zum Chlorzink gründet, ist, wie ich glaube, allen bisher angewandten vorzuziehen.

Schmilzt man ein Stückchen Zink für sich über der Lampe in einem Porcellantiegel, so überzieht es sich bekanntlich mit einer Oxydhaut. Setzt man Iridium oder irgend eins der Platinmetalle hinzu, so verhindert diese Oxydhaut selbst beim Untertauchen des erhitzten zugesetzten Metalls eine Benetzung durch das geschmolzene Zink; streut man aber einige Körner Salmiak auf das letztere, so bildet sich Ammoniak, Wasserstoff und Chlorzink, welches letztere die Oxydschicht augenblicklich zu basischem Chlorid auflöst. Das Zink gleicht dabei auf das Täuschendste an Glanz und Beweglichkeit dem reinen Quecksilber und theilt mit diesem die Eigenschaft, dafs kleine Tropfen sich bei der leisesten Berührung sogleich zu einem grofsen Tropfen vereinigen. Sobald das Chlorzink so viel Zinkoxyd, als es aufnehmen kann, gelöst hat, erscheint die Oxydschicht wieder, kann aber durch erneuertes Aufstreuen von Salmiak sogleich wieder zum Verschwinden gebracht werden. Das geschmolzene, mit Salmiak bestreute Zink hat mit dem Quecksilber noch die Eigenschaft gemein, viele andere Metalle augenblicklich

zu benetzen, und wenn dieselben Zinklegirungen bilden, rasch aufzulösen. Bei dem Aufstreuen des Salmiaks tritt in Folge des vom Zink abgeschiedenen Ammoniaks und Wasserstoffs ein ruhiges Aufwallen des über dem Metall befindlichen Chlorzinks ein. Viele Oxyde und Chloride, namentlich die der Platinmetalle, werden, wenn sie in diese durch reducirende Gase in fortwährender Bewegung erhaltene Chlorzinkschicht gelangen, reducirt und rasch vom Zink gelöst. Auf dieses Verhalten läfst sich ein sehr einfaches Verfahren gründen, um die Platinmetalle von allen Substanzen, welche von Zink weder reducirt noch aufgelöst werden, quantitativ zu trennen. Trägt man z. B. Osmiridium in die Chlorzinkschicht ein, so wird dasselbe schon bei einer Temperatur, die nur wenig über dem Schmelzpunkte des Zinks liegt, nach einigen Minuten von dem Zinkregulus vollständig aufgenommen, besonders wenn man denselben durch geeignete Bewegung des über einer einfachen nicht leuchtenden Lampe erhitzten Porcellantiegels einige Zeit in Rotation versetzt. Die den Osmiridkörnern beigemengte Gebirgsart bleibt in dem basischen Chlorzink zurück. Hebt man den Regulus, nachdem er eben erstarrt ist, aus der noch heifsflüssigen Chlorzinkschicht empor und spült man ihn sammt dem Tiegelinhalt in eine Porcellanschale mit so viel Essigsäure ab, dafs alles basische Chlorzink gelöst wird, so kann die Gebirgsart durch Filtration getrennt und quantitativ bestimmt werden. Der Porcellantiegel wird bei dieser Operation nicht im Mindesten angegriffen; versäumt man es aber, den Regulus sogleich nach dem Erstarren emporzuheben, so pflegt der Tiegel durch die ungleiche Zusammenziehung des Metalls und Porcellans beim Erkalten zu zerspringen. Von abgespritzten Metalltröpfchen findet sich in der Schmelze bei richtiger Leitung der Operation niemals eine Spur. Um den Versuch bei möglichst niederer Temperatur unter dem Koch-

punkt des Chlorzinks ausführen zu können, darf die gebildete Zinklegirung nicht zu strengflüssig sein, was dadurch erreicht wird, dafs man auf 1 Theil der zu erwartenden Platinmetalle 20 bis 30 Theile Zink anwendet.

Zur Extraction der zuvor mit Salpetersäure behandelten Platinrückstände eignet sich diese Methode vortrefflich. Schon durch einmaliges zwei- bis dreistündiges Schmelzen wurden aus einem Kilogramm derselben alle Platinmetalle bis auf die letzte Spur ausgezogen. Das Verfahren dabei im Einzelnen ist folgendes : Man schmilzt unter zeitweisem Zusatze von Salmiak 3 bis 3,5 Kilogramm käufliche Zinkabfälle unter einer Chlorzinkschicht in einem 2 Liter fassenden hessischen Tiegel, trägt den 0,4 Kilogrm. wiegenden, zuvor mit etwas Salmiak schwach geglühten Rückstand ein und erhält 2 bis 3 Stunden lang die Temperatur nur wenig über dem Schmelzpunkt der sich bildenden Legirung, indem man von Zeit zu Zeit, wenn die Schmelze zähflüssig zu werden droht, etwas trockenen Salmiak darauf wirft. Der Inhalt des erkalteten Tiegels besteht aus drei Schichten : die oberste, leicht durch einen Hammerschlag zu entfernende enthält keine Platinmetalle mehr; die zweite, der Menge nach sehr unbedeutende enthält einige poröse, schwer schmelzbare, in der Chlorzinkschlacke eingebettete Brocken einer Legirung von Zink mit Platinmetallen; die unterste besteht aus einem oft sehr schön krystallisirten Regulus. Aus der zweiten gröblich pulverisirten, mit kaltem Wasser aufgeweichten Schicht werden die metallischen Brocken abgeschlämmt und mit dem Hauptregulus vereinigt. Um diesen von allen noch anhaftenden und eingeschlossenen Unreinigkeiten möglichst zu befreien, wird derselbe noch einmal unter Aufstreuen von Salmiak mit 0,5 Kilogrm. Zink umgeschmolzen, in Wasser granulirt und die Granalien in roher rauchender Salzsäure gelöst, was unter der stürmischsten Gasentwickelung geschieht und kaum eine halbe

Stunde in Anspruch nimmt. Das Chlorzink wird zur nächsten Aufschliefsung benutzt. Die als ein schweres, wie reducirtes Gold sich zu Boden setzendes Pulver ausgeschiedenen Platinmetalle lassen sich durch Decantation in wenigen Minuten ohne Verlust auswaschen. Dieselben sind nicht rein, sondern enthalten noch erhebliche, sowohl aus dem Zink wie aus dem angewandten Platinmaterial stammende Mengen Blei, Kupfer, Eisen, mit Spuren von Zink. Versucht man es, diese Metalle durch Salpetersäure oder Königswasser zu entfernen, so löst sich ein erheblicher Theil der Platinmetalle mit auf, während ein anderer zu unlöslichen Oxyden wird, die im Wasser suspendirt bleiben und sich nur äufserst schwierig filtriren und auswaschen lassen. Dagegen gelingt es merkwürdiger Weise, durch Digeriren mit Salzsäure die erhaltenen Platinmetalle von jenen Verunreinigungen fast völlig zu befreien. Nicht nur Eisen und Zink, sondern auch *Blei und Kupfer lösen sich dabei leicht und zwar unter Wasserstoffentwickelung auf.* Diese Erscheinung hat einfach ihren Grund in electrischen Strömen, die von den positiven Metallen des Niederschlags zu den negativen Platinmetallen durch die Salzsäure gehen, wobei der Wasserstoff durch Electrolyse an den Platinmetallen frei wird und die positiven Metalle mit dem an ihnen abgeschiedenen Chlor zusammentreten. Man kann sich von diesem Vorgange leicht überzeugen, wenn man einige Tropfen einer Iridiumlösung zu Salzsäure, in der sich ein Kupferblech befindet und die auf 100° erhitzt ist, bringt. Die Wasserstoffentwickelung und Lösung des Kupfers beginnt, sobald dasselbe sich mit reducirtem Iridium zu bedecken anfängt. Die Auflöslichkeit vieler Metalle wird unter diesen Umständen in der auffallendsten Weise gesteigert, wie die folgenden, mit mäfsig concentrirter Salzsäure angestellten Versuche zeigen. Die zweite Columne giebt das Wasserstoffvolumen, welches die Metalle der ersten Columne

bei gleicher Oberfläche und einer Temperatur von 100° C. in 20 Minuten für sich entwickeln; die dritte Columne die Wasserstoffmengen, welche nach Zusatz von Chloriridiumkalium unter denselben Verhältnissen abgeschieden werden.

I.	II.	III.
Palladium	0,0	1,5
Kupfer	0,0	18,4
Blei	23,5	58,0
Nickel	70,8	242,4
Zinn	80,0	920,0
Cadmium	9,1	1040,0.

Das aus dem Zinkregulus abgeschiedene, abwechselnd mit Salzsäure und Wasser digerirte Metallgemenge bildet ein feines staubiges schwarzes Pulver und wog mit Einschlufs der beigemengten von der Tiegelmasse stammenden Sandkörner 65 Grm. *). Dasselbe besitzt die Eigenschaft, bei mäfsigem Erhitzen mit Feuererscheinung schwach zu explodiren. Das geglühte erkaltete Pulver mit noch nicht explodirtem kaltem in Berührung gebracht, bewirkt augenblicklich eine Verpuffung des letzteren. Läfst man die Explosion durch Erhitzen in einer hermetisch verschlossenen luftleeren oder mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre vor sich gehen, so entwickelt sich weder Wasserstoff, noch Chlor, noch Stickstoff, noch Sauerstoff, noch Wasserdampf. Da diefs nach der Art der Darstellung die einzigen Körper sind, welche absorbirt oder in Verbindung vorhanden sein könnten, so mufs man annehmen, dafs sämmtliche oder einzelne der aus dem Zink abgeschiedenen Metalle in einem eigenthümlichen allotropen Zustande sich befinden, der durch Erhitzen oder bei Berührung mit den nicht allotropen Metallen unter Feuererscheinung wieder aufgehoben wird. Das schwarze Metallpulver, welches diese

*) Ein Kilogrm. Rückstände von anderen Stellen der Petersburger Vorräthe gaben über 120 Grm. dieses Metallpulvers.

explosiven Eigenschaften zeigt, besteht im Wesentlichen aus Rhodium und Iridium, enthält aber noch mehr oder weniger erhebliche Mengen der ursprünglich vorhandenen Platinmetalle, sowie Spuren von Blei, Kupfer, Eisen und Zink.

Dasselbe wird mit der drei- bis vierfachen Menge fein pulverisirten, völlig entwässerten Chlorbaryums auf das Innigste zusammengerieben und in einem Chlorstrom bei einer Temperatur, die noch keine Entweichung des Gases bewirkt, erhitzt.

Der zu dieser Aufschliefsung benutzte Apparat hat folgende Einrichtung : In den mit den Schiebern d versehenen kupfernen Blechkapseln c c, Taf. I, deren man 5 bis 6 gleichzeitig hinter einander anwenden kann, befinden sich von geglühter Magnesia allseitig umgeben gewöhnliche Kochkölbchen von 160 bis 250 CC. Inhalt, welche mit der Chlorbaryummischung zur Hälfte gefüllt sind; durch jeden der doppelt durchbohrten Caoutchoucstöpsel e e dieser Kölbchen führen in das Innere derselben oberhalb der Mischung zwei Glasröhren; die eine, welche das Chlor zuführt, am Boden mündend; die andere, durch welche das Gas wieder austritt, um in die nächste Flasche zu gelangen, am Pfropfen endigend. Die Glasröhren, welche mit Caoutchoucverbindungen vereinigt und mit Kugeln zur Aufnahme mit übergehender Feuchtigkeit versehen sind, führen den in b mit Schwefelsäure getrockneten, in a entwickelten Chlorstrom durch sämmtliche Kolben bis in den mit Holzkohle und festem Kalkhydrat gefüllten Chlorcondensator f. Unter jeder Kupferkapsel steht ein einfacher gut ziehender Brenner oder besser noch ein Dreibrenner mit nicht leuchtender Flamme. Sobald alle atmosphärische Luft verdrängt ist, zündet man sämmtliche Brenner an und unterhält die lebhafte, aber nicht stürmische Chlorentwickelung ungefähr 3 Stunden lang. Das Chlor wird Anfangs so vollständig absorbirt, dafs aus dem in den Con-

densator führenden Rohr, wenn man es unter Wasser taucht, keine Gasblase entweicht. Die successive Aufschliefsung in den einzelnen nach einander folgenden Kolben giebt sich durch eine im Halse derselben abgesetzte Sublimation von Eisenchlorid zu erkennen, und kann als beendigt angesehen werden, wenn diese Sublimationen in allen Kolben ungefähr gleiche Stärke und Beschaffenheit zeigen. Bringt man gleich Anfangs unter dem Chlorentwickelungsapparat ein kleines Flämmchen von geeigneten Dimensionen an, so bedarf der ganze Aufschliefsungsprocefs kaum einer weiteren Beaufsichtigung. Nach dem Auseinandernehmen des Apparats findet man in den Kölbchen, deren Hals man durch Auswischen mit Fliefspapier von Eisenchlorid befreit, eine dunkelrostbraune, nur wenig zusammengesinterte Masse, die sich auf Zusatz von wenig Wasser unter lebhafter Erhitzung löst. In sechs der erwähnten Kölbchen, die 6- bis 8mal zu demselben Zweck benutzt werden können, lassen sich 100 bis 120 Grm. der Platinmetalle auf einmal aufschliefsen. Der zurückgebliebene unaufgeschlossene Rückstand wog 13,7 Grm., nach der Reduction mit Wasserstoff 11,4 Grm. Mit Zink wurden daraus 4,5 Platinmetalle, die in Salpetersäure unlöslich waren und alles im ursprünglichen Material vorhandene Ruthenium enthielten, extrahirt. Von den 65 Grm. Platinmetallen waren daher in 3 Stunden mit 4 gewöhnlichen nicht leuchtenden Dreibrennerflammen 57 Grm. oder 93 pC. aufgeschlossen durch einen Chlorstrom, bei dessen Erzeugung sich nur 415 Grm. 85procentiger Pyrolusit in Salzsäure gelöst hatten.

Die mit Chlorbaryum aufgeschlossene, in Wasser gelöste, von dem dabei hinterbleibenden Rückstand getrennte Masse enthält aufser dem Rhodium und Iridium hauptsächlich noch Kupfer, Blei, Eisen, Zink und kleine Mengen der übrigen Platinmetalle. Man kocht die Flüssigkeit und entfernt alle

Baryterde durch Schwefelsäure. Nimmt man Proben mittelst eines capillaren Glasfadens vom Rande der erhitzten Flüssigkeit, wie es bei der Fällung des Palladiums angegeben ist, so gelingt es, in wenigen Minuten durch abwechselnde Zusätze von Schwefelsäure und Chlorbaryum allen Baryt, sowie allen Schwefelsäureüberschufs bis auf weniger als ein Hunderttausendtel der ganzen Salzmasse zu entfernen.

Um die Platinmetalle sogleich frei von allen in der Lösung enthaltenen Verunreinigungen für sich zu erhalten, fällt man dieselben durch Wasserstoffgas aus der Flüssigkeit. Zu diesem Zweck bringt man die ungefähr ein Liter betragende Flüssigkeit in einen zwei Liter fassenden Kolben, kocht eine Zeit lang und verdrängt den Wasserdampf, nachdem man die Lampe entfernt hat, durch einen raschen Strom Wasserstoffgas, der durch ein unter dem Caoutchoucpfropfen mündendes Zuleitungsrohr aus einem grofsen Döbereiner'schen Entwickelungsapparat eintritt und durch ein dicht *über* der Flüssigkeitsschicht mündendes Ableitungsrohr wieder austritt. Ist die Luft auf diese Weise vollkommen verdrängt, so schliefst man das Ableitungsrohr und stellt den mit Wasserstoff gefüllten Kolben, dessen durch ein dickwandiges Caoutchoucrohr vermittelte Communication mit dem Döbereiner'schen Apparat während der ganzen Dauer der Reduction nicht unterbrochen wird, in einen grofsen eisernen Topf, dessen Temperatur durch ein Flämmchen Tag und Nacht nahe unter 100° C. erhalten wird. Besser noch bedient man sich dazu eines Wasserbades mit constantem Niveau. Die Reduction beginnt sogleich und ist nach 5 bis 6 Tagen, wenn die zu reducirenden Platinmetalle gegen 100 Grm. betragen, beendigt. Was sich zuerst ausscheidet, besteht hauptsächlich aus Platin und Palladium, in dem später Abgesetzten überwiegt das Rhodium und die letzten Antheile sind besonders reich an Iridium. Es ist am Zweckmäfsigsten, die Reduction zu

unterbrechen, wenn die Flüssigkeit eine grünlich-gelbe Farbe angenommen hat, und die letzten Antheile Iridium, welche sie bei dieser Färbung nur noch enthält, durch Abdampfen des Kolbeninhalts, durch Glühen desselben mit kohlensaurem Natron und nachheriges Kochen der ausgelaugten Schmelze mit Königswasser zu gewinnen, um dasselbe einer späteren Aufschliefsung mit Chlorbaryum wieder zuzusetzen. Die Reduction läfst sich noch mehr beschleunigen, wenn man die frei werdende Salzsäure von Zeit zu Zeit durch Eindampfen der Flüssigkeit entfernt, wobei man jedesmal, um nicht gefahrvollen Explosionen ausgesetzt zu sein, das Wasserstoffgas durch Wasserdampf oder Kohlensäure vor dem Eintritt der Luft verdrängen mufs. Die abgeschiedenen Platinmetalle bestehen aus glänzenden Flittern, Blechen und Dendriten. Man zieht aus denselben Platin und Palladium mit Königswasser aus und trennt beide Metalle auf die oben angegebene Weise nach der Behandlung mit Natron durch Chlorkalium und Jodkalium. Die Mutterlauge enthält noch etwas Rhodium und Spuren von Iridium, die man durch anhaltendes Kochen mit Jodkaliumlösung als Jodverbindungen fällt. Diese werden in Königswasser aufgelöst und den späteren Scheidungen dieser beiden Metalle hinzugefügt.

Die so mit Königswasser extrahirten und dabei theilweise oxydirten Platinmetalle werden nahe unter der Glühhitze mit Wasserstoff reducirt und durch Aufschliefsen mit Chlorbaryum in einem Chlorstrom wieder in reine Chlorverbindungen verwandelt. Sind aus der Lösung derselben ebenfalls durch Kochen mit Natron und Fällen mit Chlorkalium und Jodkalium die letzten Spuren Platin und Palladium entfernt, so bleibt nur noch die Trennung des Iridiums vom Rhodium auszuführen. Die braunrothe Flüssigkeit wird zu diesem Zweck mit Salzsäure eingedampft, filtrirt, mit einem grofsen Ueberschufs von saurem schwefligsaurem Natron versetzt und

in der Kälte mehrere Tage sich selbst überlassen. Es scheidet sich dabei sehr langsam das Rhodium in der Form eines amorphen citronengelben schwefligsauren Natrondoppelsalzes ab, während die Lösung gelb wird und sich endlich fast ganz entfärbt. Mit dieser Farbenveränderung wird auch der sich ausscheidende Rhodiumniederschlag heller. Die gut mit Wasser ausgewaschene Fällung enthält das Rhodium schon fast vollkommen frei von allen Verunreinigungen. Erwärmt man jetzt die Lösung in einer locker verschlossenen Flasche im Wasserbade, so scheidet sich abermals ein Niederschlag aus, der gelblich-weifs ist und der Hauptmasse nach ebenfalls aus dem erwähnten Rhodiumsalz besteht, aber schon gemengt mit einer mehr oder weniger grofsen Menge des entsprechenden Iridiumsalzes. Wird die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren dieses Niederschlags im Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft, so scheiden sich noch zwei Niederschläge ab : ein sehr langsam sich absetzender flockiger, weifslich-gelber, der fast nur Iridium mit geringen Spuren von Rhodium enthält, und ein anderer, aus schweren, leicht zu Boden fallenden Krystallschuppen bestehender. Dieser letztere läfst sich leicht durch Abschlämmen und Decantiren sondern und wog 16 Grm. Ob dieses Salz, das im Allgemeinen die Reaction der Iridiumverbindungen, dabei aber einige ganz besondere Eigenthümlichkeiten zeigt, ein neues Metall enthält, werde ich später zu entscheiden suchen. Die in der Kälte und beim Erwärmen durch schwefligsaures Natron erhaltenen Niederschläge wogen mit Ausschlufs jener 16 Grm. insgesammt 99,5 Grm. In der Mutterlauge liefsen sich nach Zusatz von Salzsäure und theilweisem Eindampfen mit Zink nur noch Spuren von Platinmetallen nachweisen.

Die vollständige Scheidung des Iridiums vom Rhodium gelingt leicht durch einfaches Behandeln der gelben Niederschläge mit concentrirter Schwefelsäure. Man trägt sie in

kleinen Portionen in die in einem Platintiegel erhitzte concentrirte Säure ein, bis die schweflige Säure entwichen ist, und erhitzt den Tiegel in einem Sandbade noch so lang, bis sich die freie Schwefelsäure verflüchtigt und zweifachschwefelsaures Natron gebildet hat. Bei dem Auskochen des Tiegelinhalts mit Wasser löst sich das Iridium als schwefelsaures Salz mit tief chromgrüner Farbe, während das schwefelsaure Rhodiumoxyd in Verbindung mit schwefelsaurem Natron als fleischrothes Doppelsalz zurückbleibt. Dasselbe setzt sich als schweres Pulver rasch zu Boden und mufs mit Wasser und Königswasser ausgekocht und durch Decantation ausgewaschen werden. Auf die Zusammensetzung dieses merkwürdigen Doppelsalzes, das in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich ist, bis über 250° C. ohne eine Veränderung zu erleiden erhitzt werden kann und beim Glühen in metallisches Rhodium und schwefelsaures Natron zerfällt, werde ich bei Gelegenheit der Bestimmung des Rhodiumatoms ausführlicher zurückkommen. Die Gesammtmenge des aus einem Kilogrm. Material erhaltenen schwefelsauren Rhodiumdoppelsalzes betrug 33,2 Grm.

Die ersten durch schwefligsaures Natron in der Kälte erhaltenen Niederschläge gaben auf diese Weise behandelt das Rhodium sogleich sehr rein; die späteren sehr iridiumhaltigen Fällungen liefern zwar immer noch ein Rhodium, das viel reiner ist, als das nach dem bisher üblichen Verfahren bereitete, sind aber noch nicht ganz frei von Iridium. Man sammelt daher diese noch nicht ganz reinen, durch ihre etwas ins Bräunliche spielende Farbe erkennbaren, bei der Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen Producte für sich, scheidet durch Glühen das Rhodium daraus ab und schliefst das erhaltene Metall noch einmal mit Chlorbaryum in einem Chlorstrom auf, um es nach der beschriebenen Methode zum

zweiten Male zu reinigen. Die grüne von Rhodium befreite Lösung, welche alles Iridium enthält, wird zuerst in einer Platinschale über freiem Feuer, dann im Porcellantiegel bei steigender Temperatur in einem kleinen Sandbade von überschüssiger Schwefelsäure befreit und endlich der Porcellantiegel mit dem darin befindlichen Rückstand in einem hessischen Tiegel in Kohlenfeuer stark geglüht, wobei sich neutrales schwefelsaures Natron und Iridiumsesquioxyd bildet. Das letztere bleibt bei dem Auskochen der geschmolzenen Masse als schwarzes Pulver zurück und ist durch Decantation leicht auszuwaschen. Es wog 9,1 Grm.

Nach diesen Versuchen wurden mithin aus 1 Kilogrm. der verarbeiteten Rückstände im Ganzen erhalten :

Kaliumplatinchlorid	117,5	Grm.
Jodpalladium	77,0	„
Kaliumpalladiumchlorür	19,0	„
Schwefelsaures Rhodiumoxyd-Natron . .	83,2	„
Iridiumsesquioxyd	9,1	„
Unreines, Ruthenium enthaltendes Iridium	4,5	„

Sämmtliche bei diesen Darstellungen abfallende Rückstände und Mutterlaugen ergaben bei der Reduction mit Zink nur noch unerhebliche Spuren von Platinmetallen.

Auf die Zusammensetzung der neuen Verbindungen, welche der beschriebenen Trennungsmethode des Rhodiums zu Grunde liegen, sowie über Atomgewicht und Eigenschaften des chemisch reinen Metalls und einiger seiner Verbindungen werde ich in einer anderen Arbeit zurückkommen. Hier will ich nur noch bemerken, dafs die Verarbeitung von 5 bis 6 Kilogrm. Rohmaterial nach dem beschriebenen Verfahren eine sehr kurze Zeit in Anspruch nimmt, besonders wenn man sämmtliche Filtrationen nach einer Methode vornimmt, die ich seit einiger Zeit in meinem Laboratorium ein-

geführt habe, und die darin besteht, dafs man in gewöhnlichen Glastrichtern, mit gewöhnlichem Filtrirpapier, unter dem Drucke einer Wassersäule von 25 bis 30 Fufs Wasserhöhe filtrirt. Dieser Druck wird erzeugt mittelst einer nach dem Sprengel'schen Princip construirten Wasserluftpumpe, welche mit einem kaum strohhalmdicken Wasserstrahl Tag und Nacht von selbst arbeitet, sobald man sie durch einfaches Oeffnen eines Hahns mit der Wasserleitung des Laboratoriums in Communication setzt. Man kürzt dadurch namentlich bei quantitativen Arbeiten die Zeit des Auswaschens um das 4- bis 8fache ab, verringert die Menge der bisher erforderlichen Waschwasser um das 4- bis 10fache, kann das unmittelbar nach der Filtration schon halbtrockene Papierfilter selbst von schleimigen Niederschlägen, wie die Schale von einer gekochten Kartoffel so rein und vollständig ablösen, dafs dasselbe Filter zum zweiten Male benutzt werden könnte, und erhält die Niederschläge in einer solchen Form, dafs sie ohne weiteres Trocknen unmittelbar nach der Filtration geglüht werden können.

Die nähere Beschreibung dieser Methode, durch welche die Gewichtsanalyse an Sicherheit, Präcision und Schnelligkeit der Ausführung den volumetrischen Methoden erheblich nahe gerückt wird, mufs ich einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Zürich.

IV. Ueber einige Substitutionsproducte der Paraoxybenzoësäure und Anissäure;

von *Robert Peltzer* von Narwa *).

Die für die nachstehend beschriebenen Versuche erforderliche Paraoxybenzoësäure wurde gröfstentheils nach dem von Barth **) angegebenen Verfahren durch Einwirkung schmelzenden Kali's auf Anissäure dargestellt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die übrigen Methoden, wie die von Ladenburg und Fitz ***) modificirte Saytzeff'sche und die von Hlasiwetz und Barth †) angegebenen in Bezug auf Ausbeute und Einfachheit ihr weit nachstehen. Bei sorgfältiger Leitung des Schmelzens ist die wässerige Lösung des Productes völlig klar und nur schwach gelblich gefärbt, so dafs man durch Ansäuern mit Schwefelsäure, wodurch etwa noch vorhandene geringe Mengen von Anissäure sofort abgeschieden werden, und Ausschütteln der Lösung mit Aether beim Verdunsten des letzteren sogleich ein nur wenig verunreinigtes Product erhält, welches durch zweimaliges Umkrystallisiren aus nicht zu viel Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle völlig rein erhalten wird. Die wirkliche Ausbeute kam der berechneten sehr nahe.

Ich kann hierbei eine eigenthümliche Art dieser Säure zu krystallisiren, welche mich zuerst zu der Vermuthung,

*) Aus der Inauguraldissertation des Verfassers.

**) Zeitschr. f. Chemie, 1866, 645.

***) Diese Annalen CXLI, 248.

†) Chem. Centralblatt 1865, 586,

ein Gemisch zweier Säuren vor mir zu haben, führte, nicht unerwähnt lassen. Bei längerem Stehen der wässerigen Lösung schieden sich nämlich zuweilen zwei bis drei Zoll lange, zu Büscheln vereinigte Säulen ab, während ein anderer Theil der Säure in der gewöhnlichen Form kleiner kurzer Prismen auskrystallisirte. Die Flächen der ersteren Formen erschienen unter der Lupe jedoch nicht platt, sondern durch parallele Gruppirung der kleinen gewöhnlichen Formen entstanden.

1. *Chlorparaoxybenzoësäure.*

Durch directe Einwirkung von Chlor auf freie Paraoxybenzoësäure, zumal sie wohl im Sonnenlichte oder bei erhöhter Temperatur hätte vorgenommen werden müssen, wäre wahrscheinlich ein Gemische verschieden weit gechlorter Producte mit unveränderter Paraoxybenzoësäure entstanden, aus welchem sich reine Körper nur sehr schwierig und unter grofsen Verlusten hätten darstellen lassen. Ich wandte daher zur Bereitung der Chlorparaoxybenzoësäure ein Verfahren an, welches zuerst von Peligot *) für die Gewinnung der Brombenzoësäure benutzt wurde: die Einwirkung des Halogenes auf das völlig trockene Silbersalz der Säure bei Abschlufs des Lichtes und Vermeidung von Erwärmung.

Das Silberparaoxybenzoat stellt man am Besten durch Eintragen von Silberoxyd in eine heifse wässerige Lösung der Säure dar. Auffallend ist es, dafs die erhaltene Flüssigkeit auch bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Silberoxyd stets sauer reagirt und freie Säure enthält, so dafs man gezwungen ist, das ausgeschiedene Silbersalz noch mit Aether auszuziehen, um es vollkommen rein zu erhalten. Aus der heifsen Lösung fällt das Salz schon beim Filtriren

*) Journ. f. pract. Chem. VIII, 257.

in den von Hlasiwetz und Barth beschriebenen perlmutterglänzenden Blättchen aus, während die erkaltete Mutterlauge beim freiwilligen Verdunsten das Salz in bis zu $1^1/_2$ Zoll langen Nadeln, der Form, in welcher es von Saytzeff *) beobachtet wurde und $^1/_2$ Mol. Krystallwasser mehr enthält, sich abscheiden läfst.

Zur weiteren Verarbeitung wurde das Silbersalz bei 70° getrocknet, fein zerrieben und in ein völlig trockenes, mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenes Fläschchen gebracht, Chlor eingeleitet und während des ganzen Processes durch Umwickeln mit einem schwarzen Tuche das Tageslicht abgeschlossen. Die Einwirkung beginnt sofort unter Wärmeentwickelung, welche man indessen nicht zu hoch werden lassen darf. In Zwischenräumen von je einer Minute wurde das Fläschchen mit dem Stöpsel verschlossen und heftig geschüttelt bis das im Glase befindliche Chlor nicht mehr absorbirt wurde. Die ganze Masse hatte sich nach Beendigung der Reaction strohgelb gefärbt und wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb das Einwirkungsproduct in Krusten oder undeutlichen, zu Warzen vereinigten Nadeln zurück. Der beim Extrahiren bleibende Rückstand ist Chlorsilber.

Die gechlorte Säure löst sich unter Rücklassung der dunkelst gefärbten Theile mit schwach röthlicher Farbe in heifsem Wasser und scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten in weifsen oder gelblichen Körnern aus. Durch Thierkohle läfst sich die Lösung leicht völlig entfärben und erstarrt, heifs filtrirt, zu einem blendend weifsen Krystallbrei, wenn sie gesättigt war, während eine verdünntere Lösung seideglänzende, concentrisch oder baumartig gruppirte haarfeine Krystalle ausscheidet. Die Verbrennung der ge-

---

*) Zeitschr. f. Chemie 1864, 149.

trockneten Masse wurde mit Bleichromat im Liebig'schen Verbrennungsrohre, die Chlorbestimmung nach Carius im zugeschmolzenen Glasrohre mit Salpetersäure, Silbernitrat und Kaliumbichromat ausgeführt.

I. 0,3005 Grm. vollkommen über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,0860 Wasser und 0,5351 Kohlensäure.

II. 0,2595 Grm. lieferten 0,2136 Chlorsilber.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}CO(OH)\\(OH)\end{matrix}\right.$.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_7	84	48,70	48,56	—
H_5	5	2,90	3,18	—
Cl	35,5	20,58	—	20,36
O_3	48	27,82	—	—
	172,5	100,00.		

Die Säure wird von Aether und Alkohol äufserst leicht, dagegen nur von 272,5 Theilen kalten Wassers gelöst. Eine kochend gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem so steifen Krystallbrei, dafs man die Gefäfse umkehren kann, ohne dafs etwas herausfliefst. Sie schmilzt beim Erhitzen und sublimirt unverändert in kleinen durchsichtigen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde sowohl bei der mehrere Male bis zur Constanz desselben aus Wasser umkrystallisirten, als auch bei der umsublimirten Säure zu 187,°5 bis 188° bestimmt. Mit Eisenchlorid giebt die Säure sowohl in neutraler als schwach saurer Lösung einen rothbraunen Niederschlag.

2. *Jodsubstitutionsproducte der Paraoxybenzoësäure.*

Barth *) erhielt durch Einwirkung von Kaliumjodat und Schwefelsäure auf Paraoxybenzoësäure ein unreines Jodsub-

*) Zeitschr. f. Chemie 1866, 649.

stitutionsproduct, das sich durch Kali in Protocatechusäure verwandeln liefs und sich dadurch als vorwiegend aus Monojodparaoxybenzoësäure bestehend erwies. Er studirte an jenem Materiale, das vollkommen zu reinigen ihm nicht gelingen wollte, weder genau die Eigenschaften, noch die Metallderivate.

Ich habe mit sehr gutem Erfolge die Jodirung nach Kekulé's Methode der gleichzeitigen Einwirkung von Jod nnd Jodsäure ausgeführt, und zwar wandte ich beim ersten Versuche die sich aus der Gleichung

$$5\,C_7H_6O_3 + HJO_3 + 2\,J_2 = 5\,C_7H_5JO_3 + 3\,H_2O$$

ergebenden Verhältnisse an. Da jedoch zweifach-gejodete Säure entstand und folglich ein Theil der Paraoxybenzoësäure unverändert blieb, so benutzte ich später die nach der Gleichung

$$10\,C_7H_6O_3 + 3\,HJO_3 + 6\,J_2 = 5\,C_7H_5JO_3 + 5\,C_7H_4J_2O_3 + 9\,H_2O$$

berechneten Mengen, wenn auch selbst hier noch ein kleiner Theil der Paraoxybenzoësäure nicht verändert wurde. Die Säure wurde in einem mit aufrecht stehendem Kühler versehenen Kolben in kochendem Wasser gelöst, die nöthigen Mengen fein gepulverten Jods und Jodsäure zugegeben und umgeschüttelt. Die violetten Dämpfe verschwinden fast augenblicklich, während sich körnige Bijodparaoxybenzoësäure ausscheidet. Nachdem die Temperatur für etwa 5 Minuten nahe am Siedepunkte erhalten worden war, wurde schnell filtrirt. Bijodparaoxybenzoësäure blieb auf dem Filter zurück und aus dem Filtrat schied sich Monojodparaoxybenzoësäure, mit etwas Paraoxybenzoësäure verunreinigt, aus.

Zur Reindarstellung, Trennung von der leichter löslichen Paraoxybenzoësäure, wurden die aus dem Filtrate abgeschiedenen Krystallwarzen der *Monojodparaoxybenzoësäure* einige Male unter Zusatz von etwas Thierkohle aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Im Anfange noch in Körnern sich absetzend,

schied sie sich, sobald sie nahezu rein war, in kleinen glasglänzenden Nadeln aus.

1,1374 Grm. lufttrockene Säure gaben bei 100° 0,0384 Wasser (3,37 pC.) ab, so dafs dessen Menge 1 Molecul auf 2 Molecule Säure beträgt, da die Formel

$$2\left(C_6H_3\begin{cases}CO(OH)\\(OH)\\J\end{cases}\right) + H_2O$$

3,29 pC. Krystallwasser verlangt.

Die Jodbestimmungen wurden nach Kekulé mittelst Natriumamalgam ausgeführt, die Verbrennungen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Blattsilber *) im Sauerstoffstrome.

I. 0,4186 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,0205 Silber und 0,3267 Jodsilber.

II. 0,3922 Grm. lieferten 0,0800 Wasser und 0,4548 Kohlensäure.

	berechnet		gefunden
C_7	84	31,82	31,63
H_5	5	1,89	2,27
J	127	48,11	47,94
O_3	48	18,18	18,16
	264	100,00	100,00.

Ein Theil der reinen Säure bedarf zur Lösung 576 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur — weit weniger kochendes Wasser — sehr wenig Alkohol und Aether. Die ätherische Lösung hinterläfst sie beim Verdunsten in winzigen, zu ziemlich grofsen Warzen gruppirten Nadeln. Sehr vorsichtig erhitzt sublimirt sie in seideglänzenden, bis 2 Linien langen Nadeln; bei schnellem Erhitzen aber stöfst sie Joddämpfe aus, wird braun und verkohlt endlich. Sie wurde so oft umkrystallisirt bis ihr Schmelzpunkt constant blieb und derselbe dann bei 160° gefunden. Bei 192° zersetzt sie sich bereits unter Entwickelung von Joddämpfen, während die isomere Jodsalicylsäure erst bei 196° schmilzt. Die Sub-

*) Aehnlich der Methode von Kraut (Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie II, 242).

limation der Monojodparaoxybenzoësäure beginnt schon weit unter dem Schmelzpunkt; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigbraunen Niederschlag.

Trägt man in eine heifse Lösung von Natriumcarbonat Monojodparaoxybenzoësäure bis zur stark sauren Reaction ein, wobei die Kohlensäure stürmisch entweicht, und entfernt dann die überschüssige Säure durch Ausschütteln mit Aether, so schiefst nach starkem Eindunsten der Lösung, häufig erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure, das *Mononatrium-Monojodparaoxybenzoat* in schönen, bis 1½ Zoll langen, klinorhombischen, wetzsteinförmigen Krystallen an, deren Form lebhaft an den Gyps von Montmartre erinnert und die häufig concentrisch gruppirt sind. Aus der Mutterlauge genommen und abgeprefst verwittern sie unter porcellanartiger Trübung so schnell, dafs ein genaues Abwägen nicht möglich war. Dennoch wurde der Versuch gemacht, den Krystallwassergehalt zu bestimmen, und ergab zur Formel $C_7H_4JNaO_3 + 6 H_2O$ ziemlich stimmende Resultate.

0,4173 Grm. des Salzes verloren nämlich bei 100° 0,1110 Wasser oder 26,6 pC., während sich 27,41 pC. Krystallwasser berechnen.

Mit dem trockenen Salze wurde eine Natrium- und eine Jodbestimmung vorgenommen.

0,3076 Grm. lieferten bei vorsichtigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Zerstörung der organischen Substanz, Abdampfen der Säure und Glühen, zuletzt unter Anwendung von Ammoncarbonat, 0,0510 Natriumsulfat.

0,2198 Grm. lieferten 0,0136 Silber und 0,1512 Chlorsilber.

	berechnet		gefunden
C_7	84	29,37	—
H_4	4	1,40	—
J	127	44,41	44,45
Na	23	8,04	7,96
O_3	48	16,78	—

Das Salz bläht sich beim Verbrennen nicht auf, ist in Wasser sehr leicht und in Alkohol schwer löslich. Seine Lösung reagirt sauer.

Das *Dinatriummonojodparaoxybenzoat* $C_6H_3J\begin{cases}CO(ONa)\\(ONa)\end{cases}$ entsteht, wenn die Säure in überschüssige heifse Sodalösung eingetragen, die Flüssigkeit mit viel Alkohol versetzt und die von der abgeschiedenen Soda abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft wird. Um es von noch anhängendem Natriumcarbonat zu trennen, wird es durch viel absoluten Alkohol ausgezogen, der Verdampfungsrückstand der reinen Lösung in wenig Wasser aufgenommen und im Vacuum zur Krystallisation gebracht. Ist fast alles Wasser verdunstet, so bildet die ganze Masse einen sehr hygroscopischen Krystallbrei von weifsen seideglänzenden Nädelchen, welchen man schon auf den ersten Blick die totale Verschiedenheit von dem oben beschriebenen Salze ansieht. Sie wurden rasch zwischen Fliefspapier abgeprefst. Ihre Lösung reagirt neutral.

Zur völligen Entfernung des Krystallwassers ist das Erhitzen bis auf 130° erforderlich. 0,2805 Grm. gaben dabei 0,0639 oder 22,78 pC. Wasser ab. Die Formel $C_7H_3JNa_2O_3 + 5H_2O$ erfordert 22,62 pC.

0,3230 Grm. des trockenen Salzes gaben, wie oben angeführt behandelt, 0,1452 Natriumsulfat.

Aus 0,4120 Grm. wurden 0,0100 Silber und 0,2920 Jodsilber erhalten.

	berechnet		gefunden
C_7	84	27,27	—
H_3	3	0,97	—
J	127	41,23	41,16
Na_2	46	14,94	14,57
O_3	48	15,59	—
	308	100,00.	

Baryummonojodparaoxybenzoat. — Beim Eintragen von Baryumcarbonat in eine heifse wässerige Lösung der Säure

löst sich ein Theil desselben unter Kohlensäureentwickelung. Die abfiltrirte Lösung scheidet dann beim Eindampfen bis 2 Linien lange rhombische Tafeln, deren prismatische Kanten abgestumpft sind, ab. Bei starkem Eindunsten in der Wärme krystallisirt das Salz in zu Rosetten vereinigten Blättchen, welche wahrscheinlich demselben Systeme wie die Tafeln angehören. Beim Erwärmen werden die lufttrocken durchsichtigen seideglänzenden Krystalle matt.

Zur Baryumbestimmung wurde die Asche des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und nach dem Verdampfen gut geglüht.

0,3725 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0585 Wasser oder 15,65 pC. Das zurückbleibende trockene Salz liefert 0,1100 Grm. Baryumsulfat.

0,3765 Grm. des trockenen Salzes gaben bei der Verbrennung 0,0535 Wasser und 0,3298 Kohlensäure. Die Asche wurde mit Wasser ausgezogen und das rückständige Baryumcarbonat gewogen. Aus der Menge desselben (0,1061 Grm.) berechneten sich noch weitere 0,0236 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zur Formel :

$$\begin{matrix} C_6H_3J\begin{cases}(OH)\\COO\end{cases} \\ C_6H_3J\begin{cases}COO\\(OH)\end{cases}\end{matrix} \Big\rangle Ba$$

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	25,34	25,59
H_8	8	1,21	1,58
J_2	254	38,31	—
Ba	137	20,66	20,59
O_6	96	14,48	—
	663	100,00.	

Die Formel des wasserhaltigen Salzes mufs $C_{14}H_8J_2BaO_6 + 7\,H_2O$ sein, indem dieselbe 15,97 pC. Krystallwasser verlangt.

Das Baryumsalz der Jodsalicylsäure krystallisirt ebenfalls in Rosetten, jedoch wie es scheint ohne Krystallwasser; wenigstens erwähnt Lautemann solches nicht.

Eine dem Dinatriumparaoxybenzoate entsprechende Baryumverbindung konnte auch dann nicht erhalten werden, wenn überschüssiges Baryumcarbonat mit der Säure lange gekocht wurde. Ohne Zweifel wird dasselbe indessen bei Behandlung der Säure mit Baryumhydrat entstehen.

Das *Silberparaoxybenzoat* erhält man als weifsen pulverigen Niederschlag, wenn man eine saure Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat vermischt. Es ist in Wasser kaum, in Ammon leicht löslich, färbt sich beim Trocknen bräunlich und verpufft beim Erhitzen. Zur Silberbestimmung wurde es daher mit Salzsäure im Porcellantiegel eingedampft und im Chlorstrome geglüht.

0,4255 Grm. gaben, so behandelt, 0,1655 Chlorsilber oder 29,27 pC. Silber, während die Formel $C_7H_3J\begin{cases}CO(OAg)\\(OH)\end{cases}$ 29,11 pC. verlangt.

Das isomere jodsalicylsaure Salz krystallisirt nach Lautemann aus Wasser in harten Warzen.

In Bezug auf die *Bleisalze* gelangte ich zu keinen bestimmten Resultaten, da sich, bei geringem bleibendem Materiale, auch nicht eine einzige Verbindung von bestimmtem Bleigehalte darstellen liefs. Beim Vermischen einer heifsen Lösung der Säure mit nicht zu viel Bleiacetat entstand ein Niederschlag, welcher sich beim Umschütteln wieder löste. Die erkaltete Flüssigkeit setzte dann seideglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln ab, welche zur Entfernung etwa vorhandener freier Säure mit Aether gewaschen wurden. Trotz dieser Behandlung enthielten die Krystalle nur 10,5 pC. Blei.

Bei längerem Kochen der Lösung, oder bei Zusatz von mehr Bleiacetat entstand eine bleibende Fällung von gelblicher Farbe, deren Metallgehalt in drei verschiedenen, gesondert dargestellten Portionen zu 33,69 pC., 35,7 pC. und

39,19 pC. gefunden wurde, somit in keinem Falle einer einfachen Formel entsprach, da das Salz $C_{14}H_8J_2PbO_6$ an Blei 28,26 pC. verlangt, während sich aus der Formel $C_7H_3JPbO_3$ 44,16 pC. Blei berechnen.

Die *Bijodparaoxybenzoësäure* ist das bei der Jodirung der Paraoxybenzoësäure entstehende, in Wasser unlösliche Pulver. Man reinigt sie leicht, indem man sie nach mehrmaligem Ausziehen mit kochendem Wasser in Sodalauge löst und nach der Filtration durch verdünnte Salzsäure wieder ausfällt. Die so schon ziemlich reine Säure wurde darauf in starkem Alkohol aufgenommen, mit Thierkohle die Lösung entfärbt und nach der Filtration Wasser bis zur Trübung hinzugesetzt. Beim Erkalten schied sie sich in kleinen farblosen Nadeln aus.

I. 0,4533 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0550 Wasser und 0,3590 Kohlensäure.

II. Aus 0,4354 Grm. wurden 0,4899 Jodsilber und 0,0182 Silber erhalten.

III. 0,4725 Grm. lieferten 0,5470 Jodsilber und 0,0111 Silber.

IV. 0,2802 Grm. nochmals aus wässerigem Alkohol umkrystallisirte Säure lieferten 0,2470 Jodsilber und 0,0138 Silber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die erwartete Formel $C_7H_4J_2O_3$ oder

$$C_6H_2J_2\begin{cases}CO(OH)\\(OH)\end{cases}.$$

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_7	84	21,55	21,59	—	—	—
H_4	4	1,02	1,34	—	—	—
J_2	253,8	65,11	—	65,65	65,38	65,00
O_3	48	12,32	—	—	—	—
	389,8	100,00.				

Die Dijodparaoxybenzoësäure ist auch in siedendem Wasser fast unlöslich, sehr löslich dagegen in Alkohol und Aether. Ihren Schmelzpunkt zu bestimmen gelang nicht, da

sie sich schon vorher unter Abgabe von Jod zersetzt; aus demselben Grunde kann sie auch beim vorsichtigsten Erhitzen nicht sublimirt werden. Die ihr isomere Dijodsalicylsäure ist nach Lautemann ebenfalls fast unlöslich in Wasser und zersetzt sich bei 212° ohne zu schmelzen. Trotzdem können beide Säuren, ihres verschiedenen Verhaltens gegen Alkalicarbonate bei höherer Temperatur wegen, nicht identisch sein.

Bei der Behandlung der Dijodparaoxybenzoësäure mit einer Lösung von Natriumcarbonat entstehen, ebenso wie bei der einfach-gejodeten Säure, je nach den angewendeten Mengen, zwei verschiedene Salze. Wird die Säure im Ueberschufs zugesetzt und bis zur Entfernung aller Kohlensäure gekocht, so krystallisirt aus der filtrirten Lösung nach gehöriger Concentration das *Mononatrium-Dijodparaoxybenzoat* in halbzolllangen, ganz zarten irisirenden Nadeln, welche zu länglichen Quasten vereinigt sind. Sie sind in Wasser leicht löslich, verlieren beim Trocknen ihren Glanz und verwittern leicht an der Luft.

0,1467 Grm. des gut abgeprefsten Salzes verloren beim Trocknen 0,0352 Wasser. Die getrocknete Masse hinterliefs nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 0,0195 Natriumsulfat. Daraus berechnen sich 23,99 pC. Krystallwasser und 4,31 pC. Natrium, während die Formel

$$C_6H_2J_2\begin{cases}CO(ONa)\\OH\end{cases} + 7\,H_2O$$

23,61 pC. Wasser und 4,28 pC. Natrium verlangt.

Wird Dijodparaoxybenzoësäure dagegen mit überschüssigem Natriumcarbonat behandelt und ihr Natriumsalz aus dem zur Trockne verdampften Rückstande durch absoluten Alkohol ausgezogen, so erhält man beim Verdampfen der Lösung das *Dinatrium-Dijodparaoxybenzoat* in grofsen durchsichtigen rhombischen Tafeln, welche sich in Wasser leicht lösen, luftbeständig sind und sich beim Verbrennen stark aufblähen.

0,2140 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0430 Wasser und hinterließen, wie oben angegeben behandelt, 0,0543 Natriumsulfat.

0,3215 Grm. lufttrockenes Salz, zur Jodbestimmung verwendet, lieferten 0,2420 Jodsilber und 0,0166 Silber.

Diese Zahlen entsprechen sehr genau der Formel

$$C_6H_2J_2\begin{cases}CO(ONa)\\(ONa)\end{cases} + 6\,H_2O.$$

	berechnet	gefunden
C_7	15,50	—
H_2	0,37	—
J_2	46,86	46,75
O_3	8,85	—
Na_2	8,49	8,22
$(H_2O)_6$	19,93	20,11
	100,00.	

In Bezug auf die Natriumsalze verhält sich somit die zweifach-gejodete Paraoxybenzoësäure der einfach-gejodeten durchaus analog; eine bemerkenswerthe Verschiedenheit macht sich zwischen beiden indessen gegenüber den Carbonaten der alkalischen Erdmetalle geltend.

Während sich nämlich die Monojodparaoxybenzoësäure den Alkalicarbonaten gegenüber als zweibasische Säure verhält, dem Baryumcarbonat gegenüber aber nur als einbasische, indem sie aus dem letzteren nur halb so viel Kohlensäure entwickelt als aus den ersteren, so zeigt die Bijodparaoxybenzoësäure die zweibasische Natur in weit entschiedenerem Maſse, denn sie treibt auch aus den Carbonaten des Calciums und Baryums eben so viel Kohlensäure aus wie aus der Soda.

Man erhält z. B. das zweibasische *Baryumsalz* bei längerem Kochen der Säure mit fein zertheiltem Baryumcarbonat und viel Wasser aus der filtrirten Lösung durch Zusatz von viel Alkohol in Form eines gelatinösen Niederschlags, der nach dem Ansammeln, Waschen mit Alkohol und Trocknen

ein sehr lockeres, weifses, leicht in Wasser lösliches Pulver darstellt.

0,3112 Grm. desselben lieferten 0,1380 Baryumsulfat oder 26,07 Grm. Baryum, während die Formel

$$C_6H_2J_2\left\{\begin{matrix}CO\,O \\ O\end{matrix}\right\rangle Ba$$

26,11 Grm. Baryum verlangt.

Ganz analog verhält sich die Säure beim Kochen mit Calciumcarbonat. Die filtrirte Lösung scheidet bei starkem Verdunsten kleine perlmutterglänzende Blättchen aus, die sehr leicht in kaltem wie kochendem Wasser löslich sind. Sie stellen das *Calciumsalz* der Dijodparaoxybenzoësäure

$$C_6H_2J_2\left\{\begin{matrix}CO\,O \\ O\end{matrix}\right\rangle Ca + 2\,H_2O \text{ dar, denn}$$

0,2005 Grm. gaben bei 100° 0,0145 Wasser = 7,28 pC. und ferner 0,0545 Calciumsulfat oder 8,14 pC. Calcium, während die obige Formel 7,76 pC. Wasser und 8,62 pC. Calcium fordert.

Da die Uebereinstimmung der so erhaltenen Zahlen mit den berechneten nicht so gut wie bei den früher mitgetheilten Analysen stimmte, so stellte ich eine neue Portion des Salzes dar, welches nach völligem Austrocknen bei 100° einer Verbrennung unterworfen wurde.

I. 0,4690 Grm. lieferten dabei 0,0243 Wasser und 0,2955 Kohlensäure. Die Asche wog 0,1030 Grm. Sie wurde in Salpetersäure gelöst, das Jod mit Silbernitrat gefällt und als Silber gewogen, das überschüssige Silber durch Salzsäure entfernt und aller Kalk aus den Filtraten als Oxalat niedergeschlagen und als caustischer Kalk bestimmt. Es wurden so 0,0058 Silber (= 0,00681 Grm. Jod) und 0,0610 Kalk gewonnen. Daraus berechnet sich in der Asche noch eine weitere Kohlensäuremenge von 0,0356, so dafs im Ganzen 0,3311 Kohlensäure erhalten wurden.

II. 0,6503 Grm. trockenes Salz hinterliefsen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1990 Calciumsulfat.

	berechnet	gefunden
C_7	19,63	19,30
H_2	0,47	0,57
J_2	59,35	—
Ca	9,34	9,00
O	11,21	—

Die oben aufgestellte Formel wird demnach durch diese Ergebnisse vollständig bestätigt.

Die den Natriumverbindungen entsprechenden Silbersalze werden aus den ersteren durch Fällen mit Silbernitrat als eiweifsartige flockige Niederschläge gefällt. Beide sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, dunkeln schnell am Lichte. Als trockenes Pulver erhitzt blähen sie sich schnell auf und verpuffen dann sofort mit grofser Heftigkeit.

Von dem weifsen Salze

$$C_6H_2J_2\begin{cases}CO(OAg)\\(OH)\end{cases}$$

wurden 0,3856 Grm. mit Jodwasserstoffsäure eingedampft, der Rückstand geglüht und einige Male mit Salpetersäure und Jodwasserstoff behandelt. Ich erhielt so 0,1800 Jodsilber oder 21,47 pC. Silber, während obige Formel 21,74 pC. verlangt.

Das Salz

$$C_6H_2J_2\begin{cases}CO(OAg)\\(OAg)\end{cases}$$

dagegen ist gelb gefärbt. 0,2156 Grm. desselben gaben nach dem Verdampfen mit Salzsäure und Glühen im Chlorstrome 0,1020 Chlorsillber oder 35,61 pC. Silber. Obige Formel verlangt 35,77 pC.

Versetzt man die wässerige Lösung des *sauren* Natriumsalzes mit Bleizuckerlösung, so entsteht unter Freiwerden von Essigsäure ein weifser voluminöser Niederschlag, welcher gut gewaschen und getrocknet zur Analyse verwendet wurde. Beim Verkohlen bläht das Salz sich zu langen, dann ruhig

verbrennenden Spiralen auf — eine elegante Pharaoschlange. Wegen dieser Eigenschaft würde es sofort mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und so aus 0,2055 Grm. desselben 0,1050 Bleisulfat oder 34,86 pC. Blei erhalten, während die Formel $C_7H_2J_2PbO_3$ 34,76 pC. Metall verlangt. Das Salz war also nach der Gleichung

$$C_6H_2J_2\begin{cases}CO(ONa)\\(OH)\end{cases} + \left.\begin{matrix}2\,C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right\}O_2 = C_6H_2J_2\begin{cases}CO\,O\\O\end{cases}\!\!>Pb$$

$$+ \left.\begin{matrix}C_4H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_4H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

entstanden.

Das oben bereits angeführte Verhalten der jodhaltigen Paraoxybenzoësäuren gegen die Carbonate der leichten Metalle, zusammengehalten mit der Natur der Paraoxybenzoësäure selbst, aus welcher sich nach Barth zweibasische Salze selbst der Alkalien nur durch Einwirkung von Hydraten darstellen lassen, ist ein neuer Beweis von der Veränderung der basilen Eigenschaften einer Verbindung durch den Eintritt negativer Atome in ihr Radical. Allerdings wurden derartige Verhältnisse schon öfters beobachtet : so die Umwandlung des Phenylalkohols in eine auch kohlensaure Salze zersetzende ächte Säure durch Einführung von NO_2 oder Jod und Brom für Wasserstoff, das Verhalten der nitrirten Tyrosine gegen kohlensaure Salze u. s. w.; nur scheinen mir die von mir mitgetheilten Thatsachen jene Beziehungen in besonders schlagender Weise auszudrücken, indem den zwei Stufen der Jodirung auch zwei Stufen der Intensität der sauren Eigenschaft genau entsprechen :

$$2\,C_7H_6O_3 + 2\,CK_2O_3 = 2\,C_7H_5KO_3 + CO_2 + H_2O + CK_2O_3$$
$$2\,C_7H_5JO_3 + 2\,CK_2O_3 = 2\,C_7H_3JK_2O_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

$$2\,C_7H_5JO_3 + 2\,CBaO_3 = C_{14}H_8J_2BaO_6 + CO_2 + H_2O + CBaO_3$$
$$2\,C_7H_4J_2O_3 + 2\,CBaO_3 = 2\,C_7H_2J_2BaO_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Die von Kekulé ausgesprochene Theorie, dafs die Basicität einer Säure von der Anzahl der intraradicalen Sauerstoffatome abhängig, ihr gleich sei — oder was dasselbe sagen will, gleich sei der vorhandenen Anzahl der Gruppe CO(OH), hat daher keine allgemeine Glültigkeit. Jedenfalls kann der Sauerstoff durch andere negative Radicale ersetzt sein, wie z. B. durch 2 Atome Halogene; ja es ist sogar augenscheinlich nicht einmal nöthig, dafs in allen Fällen die Hydroxylgruppe an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sei, welches auch die negativen Elemente angelagert enthält, um für ihren Wasserstoff direct aus Carbonaten Metalle aufzunehmen.

Wie schon oben bei Gelegenheit der Jodbestimmungen angegeben wurde, läfst sich dieses Element aus den gejodeten Säuren sehr leicht durch die Einwirkung von Natriumamalgam eleminiren, und zwar unter Ersetzung durch Wasserstoff, also Wiederbildung der Paraoxybenzoësäure. Die stets sehr gute Uebereinstimmung der gefundenen mit den theoretisch berechneten Zahlen ist an sich schon ein genügender Beweis, dafs der Procefs sich in kurzer Zeit schon vollendet. Ich habe indessen mich noch durch besonderer Untersuchung der nach dem Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure und Ausfällen des Jods mit Silbernitrat, durch Schütteln des Filtrats mit Aether gewonnenen Säure überzeugt, dafs dieselbe keine Spur von Jod mehr enthält, sondern reine Paraoxybenzoësäure ist, als welche sie sich schon ihren äufseren Eigenschaften nach vollständig erkennen liefs. Zudem wurde noch der Krystallwassergehalt und der Schmelzpunkt bestimmt.

0,1170 Grm. der lufttrockenen Säure gaben bei 100° 0,0135 Wasser oder 11,53 pC. ab. Die mit einem Molecul Wasser krystallisirende Paraoxybenzoësäure verlangt 11,54 pC.

Der Schmelzpunkt wurde zwischen 209 und 210° gefunden. Barth giebt denselben zu 208 bis 210°, Saytzeff zu 210° an.

Auch die von Barth für Paraoxybenzoësäure angewandte Städeler'sche Tyrosinreaction — die nach dem Behandeln mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Eisenchlorid und Neutralisiren mit Baryumcarbonat entstehende schön rothe Farbenerscheinung — liefs sich an der regenerirten Säure sehr gut beobachten.

Es mag bei dieser Gelegenheit noch erwähnt sein, dafs die Carius'sche Methode zur Halogenbestimmung sich zur Analyse der gejodeten Paraoxybenzoësäuren nicht anwenden liefs. Es entstand nämlich dabei stets neben Silberjodür noch ein rothes explosives Silbersalz, wahrscheinlich einer nitrirten Säure, das auch beim Erhitzen mit Salpetersäure und Kaliumbichromat auf 185° während vier vollen Tagen noch nicht zerstört wurde.

Bei der Darstellung der gejodeten und gechlorten Paraoxybenzoësäuren hatte ich ursprünglich die Absicht, auch noch die durch Ersatz des Halogens durch Hydroxyl entstehenden Verbindungen näher zu untersuchen. Noch ehe ich indessen so weit gelangte, theilte Barth mit, dafs er durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf unreine Jodparaoxybenzoësäure die Protocatechusäure gewonnen hatte.

Ich mufste mich in Folge dessen darauf beschränken, die Ueberführung der Dijodparaoxybenzoësäure in Gallussäure oder vielmehr wahrscheinlich eine isomere derselben, zu versuchen. Zwar hatte bereits Barth *) bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Dibromparaoxybenzoësäure-Aethyläther keine solche, sondern wieder Protocatechusäure bekom-

*) Zeitschr. f. Chemie 1866, 651.

men, indessen konnte die gejodete Säure ein anderes Verhalten haben.

Ich versuchte auf die Dijodparaoxybenzoësäure das Verfahren Lautemann's *), mittelst dessen er die Dijodsalicylsäure in Gallussäure übergeführt hatte, anzuwenden, aber ohne den gewünschten Erfolg. Bei mehrstündigem Erhitzen der Säure mit dem fünffachen Gewichte Soda und wenigem Wasser auf 160° zeigte sich gar keine Einwirkung. Erst bei 200° fand dieselbe statt, indessen ohne sich zu vollenden. Zwar liefs sich die Gegenwart von Jodnatrium nachweisen, und der alkalische Inhalt der nach dem Erkalten geöffneten Röhren nahm beim Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff eine schön kirschrothe Färbung an, aber in dem abgeschiedenen Säuregemisch war noch immer viel Jod enthalten. Es ist aus diesen Versuchen wenigstens so viel ersichtlich, dafs das Jod der Dijodparaoxybenzoësäure weit fester als das der Dijodsalicylsäure gebunden ist, da aus letzterer schon bei 150° nach 4 bis 6 Stunden alles Jod durch Soda abgeschieden werden kann. Leider fehlte mir Material und Zeit, um meine Versuche in dieser Richtung zu einem gedeihlichen Ende zu bringen.

---

3. *Einwirkung von Jod auf Anissäure.* — Die Jodirung der Anissäure geht bei weitem nicht so leicht als die der Paraoxybenzoësäure vor sich und mufste deshalb in zugeschmolzenen Glasröhren vorgenommen werden. Bei der Beschickung wurde die Gleichung

$$5\,C_8H_8O_3 + JHO_3 + 2\,J_2 = 5\,C_8H_7JO_3 + 3\,H_2O,$$

wenn auch der Procefs ihr nicht genau folgt, zu Grunde gelegt und je auf einmal 4 Grm. Anissäure angewendet.

---

*) Diese Annalen CXX, 317.

Nach etwa sechsstündigem Erhitzen auf 145 bis 150° war die Reaction beendet. Der Röhreninhalt war dann schwach braun gefärbt und von Krystallen erfüllt. Gegen die Voraussetzung zeigte sich beim Oeffnen der Röhren starker Druck und ein angenehmer, an Nitrobenzol erinnernder Geruch. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Lösung getrennt und mit Wasser ausgekocht, wobei etwas überschüssiges Jod wegging und die unangegriffene Anissäure sich löste, während die gejodete Säure mit einem anderen nicht sauren Körper vermengt zurückblieb. Durch heifse Sodalauge wurde erstere von letzterem getrennt, aus der filtrirten, mit Salzsäure genau neutralisirten Lösung durch Chlorbaryum das Baryumsalz gefällt und so oft aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bis die daraus abgeschiedene Säure einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Derselbe lag bei 234,5°.

I. 0,2803 Grm. lieferten 0,0687 Wasser und 0,3565 Kohlensäure.

II. 0,2732 Grm. gaben 0,2305 Jodsilber.

Diese Zahlen führen zur erwarteten Formel

$$C_6H_3J\begin{cases}CO(OH)\\O(CH_3)\end{cases}:$$

	berechnet		gefunden
C_8	96	34,53	34,68
H_7	7	2,52	2,52
J	127	45,68	45,59
O_3	48	17,27	17,01
	278	100,00	100,00.

Die *Monojodanissäure* ist in kaltem und heifsem Wasser kaum löslich, dagegen in 165 Theilen Aether von gewöhnlicher Temperatur, etwas leichter in kochendem Aether und in Alkohol. Aus letzteren Lösungsmitteln setzt sie sich in bis zu 3 Linien langen glasglänzenden Nadeln ab. Sie sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes in perlmutterglänzenden Blättchen, welche ebenfalls bei 234,5° schmelzen.

Ob diese Säure mit der von Griefs *) durch Behandlung von Diazoanis-Amidoanissäure mit Jodwasserstoff dargestellten Jodanissäure identisch ist oder nicht, kann ich nicht mit voller Bestimmtheit entscheiden. Für die Verschiedenheit scheint mir indessen zu sprechen, dafs die Säure von Griefs in Alkohol und Aether *leicht* löslich sein soll und in *äufserst* kleinen Nadeln krystallisirt und sublimirt.

Von dieser Säure wurden einige Salze dargestellt und durch ihre Untersuchung ihre Zusammensetzung noch vollständiger festgestellt.

Das *Ammoniumjodanisat* krystallisirt aus einer Lösung der Säure im Ammoniakflüssigkeit nach starkem Verdunsten in weifsen, kleinen, zu harten runden Warzen vereinigten Nadeln, welche schon bei 100^0 Ammoniak verlieren und die deshalb nicht weiter untersucht wurden.

Das *Natriumjodanisat* wurde aus dem Baryumsalze durch Zersetzung seiner Lösung mit der genau äquivalenten Menge Natriumsulfat dargestellt. Aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt es beim Verdunsten im Vacuum in weifsen, milchig trüben, concentrisch gruppirten Nadeln.

0,3182 Grm. derselben gaben bei 100^0 0,0345 Wasser ab und lieferten bei völliger Zersetzung mit Schwefelsäure 0,0692 Natriumsulfat, d. h. 10,84 pC. Wasser und 7,08 pC. Natrium, während sich aus der Formel $C_8H_6JNaO_3 + 2\,H_2O$ 10,72 pC. Wasser und 6,84 pC. Natrium berechnen.

Ferner lieferten 0,3025 Grm. bei 100^0 getrockneten Salzes nach der Abscheidung des Jods durch Natriumamalgam 0,0201 Silber und 0,1921 Jodsilber, oder 42,12 pC. Jod, während das trockene Salz theoretisch 42,34 pC. verlangt.

Das *Baryumjodanisat*, wie oben angegeben dargestellt und gereinigt, bildet oft mehrere Linien lange glasglänzende Prismen, welche bei 100^0 unter Wasserabgabe undurchsichtig und matt werden.

---

*) Diese Annalen CXVII, 54.

1,5220 Grm. des über Chlorcalcium getrockneten Salzes gaben bei 100° 0,1070 Wasser ab, entsprechend 7,03 pC., während die Formel $C_{16}H_{12}J_2BaO_6 + 3H_2O$ 7,24 pC. Krystallwasser verlangt.

0,4230 Grm. getrockneter Substanz lieferten 0,1420 Baryumsulfat.

0,3947 Grm. gaben 0,0610 Wasser, 0,3769 Kohlensäure und nach dem Ausziehen der Asche mit Wasser noch 0,1110 Baryumcarbonat.

	berechnet		gefunden
C_{16}	192	27,79	27,69
H_{12}	12	1,74	1,72
J_2	254	36,75	—
Ba	137	19,83	19,74
O_6	96	13,89	—
	691	100,00.	

Das *Calciumjodanisat* auf ganz analoge Weise wie das Baryumsalz dargestellt, ist in Wasser etwas leichter löslich als das letztere und krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen von der Formel $C_{16}H_{12}J_2CaO_6 + 3H_2O$.

0,3813 Grm., lufttrocken, gaben bei 100° 0,0310 Wasser oder 8,13 pC. und 0,0796 Calciumsulfat oder 6,14 pC. Calcium, während die obige Formel 8,33 pC. Krystallwasser und 6,17 pC. Metall verlangt.

Das *Bleijodanisat* fällt beim Versetzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker als weifser käsiger Niederschlag, der beim Kochen zusammenballt, ohne sich zu lösen.

0,2780 Grm. bei 100° getrocknet ergaben 0,1104 Bleisulfat oder 27,14 pC. Blei, während die Formel $C_{16}H_{12}J_2PbO_6$ 27,23 pC. Blei verlangt.

Das *Silbersalz* endlich, aus der Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat weifs gefällt, kann aus siedendem Wasser in mikrokrystallinischen Blättchen, welche sich am Lichte ziemlich schnell braun färben, umkrystallisirt werden. Es schmilzt beim Erhitzen und verbrennt ohne zu verpuffen.

0,1145 Grm. gaben mit Salzsäure verdampft und im Chlorstrome geglüht 0,0428 Chlorsilber oder 28,15 pC. Silber, während die Formel $C_8H_6JAgO_3$ 28,06 pC. verlangt.

Das Kupfer- und Eisensalz bilden braune, in Wasser unlösliche Niederschläge.

V. Ueber eine neue, durch trockene Destillation der Weinsäure entstehende Säure;

von *J. Wislicenus* und *V. Stadnicki.*

Bei einer Darstellung von Pyrotraubensäure, welche auf Verlangen des einen von uns in der chemischen Fabrik von Henner & Comp. in Wyl im Frühjahr 1866 vorgenommen wurde, fiel die Quantität der zwischen 150 und 170° übergehenden Fraction der Destillationsproducte aufserordentlich gering aus; dagegen übersandte die genannte Firma einen zwischen 170 und 210° übergegangenen Destillatantheil in ziemlich bedeutender Menge, als das erhaltene Hauptproduct. Derselbe stellte eine hellbraune ölige Flüssigkeit dar, welche vollständig von nadelförmigen Krystallen durchwachsen war. Auf nähere Anfrage über die genaueren Umstände bei der Darstellung machte Herr v. Hohenhausen, damaliger Compagnon und Leiter der Fabrik, die Mittheilung, dafs dabei eine eiserne Retorte, durch Holzfeuer geheizt, zur Zersetzung der Weinsäure benutzt worden sei, um den bei früheren Destillationen stets empfindlich bemerkten Verlust an Glasretorten, welche etweder schon beim Erhitzen und namentlich beim Entleeren des kohligen Rückstandes verdarben, zu vermeiden.

Die Vermuthung, dafs die ölige Fraction neben Pyrotraubensäure wesentlich aus Pyroweinsäureanhydrid bestehe, bestätigte sich durchaus, indem grofse Mengen von Pyroweinsäure daraus dargestellt werden konnten; dagegen wiesen sich die nadelförmigen Krystalle, welche Anfangs für

jene Säure gehalten wurden, als ein neues Destillationsproduct der Weinsäure aus, indem sie nämlich in Wasser aufserordentlich schwer löslich waren. Wir fanden bald, dafs der neue Körper bei jeder trockenen Destillation der Weinsäure entsteht. Am Bedeutendsten ist die Ausbeute bei ziemlich schnell geleiteter Zersetzung der Weinsäure, geringer bei stark verlangsamter Destillation oder auch bei zu schnellem Feuern der Retorte, wo dann freilich auch kaum Spuren der beiden bekannten Brenzsäuren, an deren Stelle in Wasser unlösliche brenzliche Oele treten, entstehen. Im besten Falle aber ist die erhaltene Menge der neuen Säure doch noch eine sehr geringe zu nennen, da wir höchstens 1,2 pr. mille der angewandten Weinsäure, d. h. von 5 Kilogrm. der letzteren nur 6 Grm. gewannen.

Zur Abscheidung des neuen Körpers ist eine oft wiederholte Fractionirung der zwischen 120 und 180° übergehenden Antheile des Gesammtdestillationsproductes erforderlich. Man erhält so nach und nach zwischen 160 und 170° fast reine Pyrotraubensäure und eine Reihe von allmälig geringer werdenden Fractionen zwischen 180 und 210°, welche theilweise schon beim Erkalten die nadelförmigen Krystalle absetzen. Diese Producte mischen sich mit kaltem Wasser nicht vollständig, lösen sich aber beim Kochen, unter Umwandlung des Brenzweinsäureanhydrides in Hydrat, bis auf eine geringe Menge empyreumatischer Oele ziemlich schnell auf. Man filtrirt hierauf kochend heifs durch genäfste Filter und erhält beim Erkalten eine nie sehr massenhafte Abscheidung äufserst dünner, anfänglich gelb gefärbter Nadeln, welche von der Flüssigkeit getrennt und durch öfteres Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Die Mutterlaugen liefern beim Verdunsten grofse Mengen von Pyroweinsäure.

Der neue Körper bildet im vollkommen reinen Zustande aus Wasser umkrystallisirt sehr dünne farblose, stark glasglänzende Nadeln, welche etwa 400 Theile kochendes Wasser zur Lösung bedürfen, weit schwieriger noch von kaltem Wasser, dagegen leicht von Alkohol und sehr leicht von Aether aufgenommen werden. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er bei freiwilligem Verdunsten in kurzen dicken Säulen, die jedenfalls von zur Winkelmessung genügender Vollkommenheit erhalten werden können, wenn man mit etwas gröfseren Mengen operirt. Die Lösungen reagiren entschieden sauer. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°,5. Den Siedepunkt haben wir wegen Mangel an Material nicht zu bestimmen vermocht; jedoch beobachteten wir, dafs die nicht nach Benzoësäure riechenden Dämpfe wie die der Benzoësäure stark zum Husten reizen. Schon unterhalb des Schmelzpunktes sublimirt die Säure zu feinen Nädelchen und geht auch beim Sieden ihrer Lösung mit den Wasserdämpfen leicht über.

Ihre empirische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_8O_3$.

I. 0,1866 Grm. Substanz gaben 0,0991 Wasser und 0,4097 Kohlensäure.

II. 0,1701 Grm. Substanz gaben 0,0882 Wasser und 0,3727 Kohlensäure.

III. 0,1987 Grm. Substanz gaben 0,1050 Wasser und 0,4351 Kohlensäure.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
C_7	84	60,00	59,88	59,76	59,72	59,79
H_8	8	5,71	5,90	5,76	5,87	5,84
O_3	48	34,29	—	—	—	34,37
	140	100,00				100,00.

Von den Salzen der Säure sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich; anscheinend auch die der alkalischen Erden, da eine Lösung des Natriumsalzes durch die Chlorüre

des Baryums, Strontiums und Calciums nicht gefällt wird. Das Blei- und Silbersalz dagegen, durch Bleiacetat und Silbernitrat niedergeschlagen, sind weifs, in Wasser fast unlöslich, werden aber bei längerem Stehen unter demselben krystallinisch.

Da das Bleisalz der Säure bei der Untersuchung keine Formel ergab, indem der Bleigehalt Schwankungen unterworfen war, mufsten wir uns auf die Analyse des *Silbersalzes* beschränken.

Dasselbe war wie oben angegeben dargestellt, auf dem Filter gut ausgewaschen und darauf über Schwefelsäure getrocknet worden. Beim Erhitzen verbrannte das am Licht sich leicht schwärzende Salz mit fast explosiver Heftigkeit, so dafs Verluste durch Umherschleudern der Masse sorgfältig vermieden werden mufsten.

I. 0,1756 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,0459 Wasser und 0,2180 Kohlensäure.

II. 0,1307 Grm. hinterliefsen 0,0568 Silber.

II. 0,5658 „ „ 0,2477 „

berechnet			gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
C_7	84	34,01	33,86	—	—	33,86
H_7	7	2,83	2,90	—	—	2,90
Ag	108	43,72	—	43,46	43,80	43,63
O_8	48	19,43	—	—	—	19,61
	247	100,00				100,00.

Das Molecul der Säure könnte nach diesen Analysen indessen doppelt so grofs, als angenommen wurde, die Säure also eine zweibasische sein. Es war deshalb zur definitiven Feststellung der Molecularformel noch der Versuch der Darstellung eines sauren Salzes nöthig, welcher bei der Leichtlöslichkeit der Alkalisalze und Schwerlöslichkeit der Säure selbst durchaus keine Schwierigkeiten bot.

1,4395 Grm. der Säure wurden mit 51,4 CC. Zehntelnormalnatron ($2\,C_7H_8O_8 . NaHO$) und so viel Wasser erhitzt,

dafs Alles gelöst war. Die Flüssigkeit reagirte stark sauer und schied beim Erkalten wieder dünne Nadeln, augenscheinlich die Krystalle der unveränderten Säure ab. Dieselben wurden gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ihr Gewicht betrug 0,7125 Grm., also so nahe, als überhaupt erwartet werden kann, die Hälfte der angewandten Menge. Die Lösung wurde bis zum Syrup eingedampft und liefs dann das Natronsalz krystallisiren, welches an Aether noch eine Spur Säure abgab und dann völlig neutral reagirte. Ein saures Natriumsalz der Säure existirt daher nicht, die Säure ist nicht zweibasisch und ihr Molecul mufs durch die Formel $C_7H_8O_3$ ausgedrückt werden.

Was die Entstehung des neuen Körpers aus Weinsäure anbetrifft, so kann sie in ähnlicher Weise, wie die der beiden schon früher bekannten Brenzsäuren, d. h. durch Austritt von Kohlensäure und Wasser stattfinden. Aufser den Essigsäure, Aceton u. s. w. liefernden Zersetzungsvorgängen kannten wir bisher noch die beiden

$$C_4H_6O_6 = \underset{\text{Pyrotraubensäure}}{C_3H_4O_3} + CO_2 + H_2O$$

$$2\,C_4H_6O_6 = \underset{\text{Pyroweinsäure}}{C_5H_8O_4} + 3\,CO_2 + 2\,H_2O$$

und es würde jetzt der neue

$$3\,C_4H_6O_6 = C_7H_8O_3 + 5\,CO_2 + 5\,H_2O$$

hinzutreten; d. h. zur Bildung der neuen Säure sind drei Molecule Weinsäure mindestens erforderlich. Wir schlagen vor, bei der vorläufigen Unmöglichkeit einen rationellen Namen aufzustellen, dieses wahrscheinlichste genetische Verhältnifs dafür zu Grunde zu legen und den neuen Körper *Pyrotritarsäure* zn nennen.

Was die Constitution der *Pyrotritarsäure* anbetrifft, so liegen zunächst drei Möglichkeiten vor.

1. Entweder ist der neue Körper ein trivalenter Pseudoalkohol im Sinne der Brenzgallussäure und dieser dann vielleicht homolog :

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad C_7H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Brenzgallussäure

oder 2. eine Oxysäure, welche zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als die Oxybenzoësäuren :

$$\begin{cases}C_6H_4 . OH\\CO . OH\end{cases} \qquad \begin{cases}C_6H_6 . OH\\CO . OH\end{cases}$$

Oxybenzoësäure

oder 3. sie ist, wie W i c h e l h a u s diefs neuerlich für die Brenztraubensäure wahrscheinlich gemacht hat, eine *Ketonsäure*:

$$\begin{cases}CH_3\\CO\\CO . OH\end{cases} \qquad \begin{cases}C_5H_7\\CO\\CO . OH\end{cases}$$

Brenztraubensäure Pyrotritarsäure.

Natürlich können innerhalb dieser drei möglichen Formeln noch verschiedene Lagerungen der Atome gedacht werden, was namentlich für die letztere bedeutende Verschiedenheiten zur Folge haben könnte, so dafs dieselbe vielleicht besser und allgemeiner durch

$$\begin{cases}C_{5-x}H_{7-y}\\CO\\C_xH_y\\CO . OH\end{cases}$$

ausgedrückt würde.

Durch die Einwirkung von Chloracetyl nnd Phosphorsuperchlorid mufs sich die Entscheidung zwischen diesen drei möglichen Formeln wenigstens mit annähernder Sicherheit treffen lassen.

Im *ersten* Falle müfsten bei Behandlung der Säure mit Chloracetyl drei Atome Wasserstoff durch das Essigsäureradical vertreten werden :

$$C_7H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3\,C_2H_3O . Cl = C_7H_5\begin{cases}O . C_2H_3O\\O . C_2H_3O\\O . C_2H_3O\end{cases} + 3\,HCl,$$

im *zweiten* dagegen nur ein einziges :

$$\begin{cases} C_6H_6 . OH \\ CO . OH \end{cases} + C_2H_3O . Cl + \begin{cases} C_6H_6 . O(C_2H_3O) \\ CO . OH \end{cases} + HCl,$$

im *dritten* Falle endlich würde Acetylchlorür überhaupt nicht einwirken.

Die *Pyrotritarsäure* löst sich beim Uebergiefsen mit Chloracetyl auf, ohne dafs sich durch Erwärmung oder Entwickelung von Salzsäure eine Einwirkung bemerkbar machte. Als ein Molecul derselben mit vier Moleculen Chloracetyl im zugeschmolzenen Glasrohre bis auf 140° erhitzt worden war, konnte beim Oeffnen des erkalteten Rohres keine Vermehrung des Druckes wahrgenommen werden. Das unveränderte Acetylchlorür wurde abdestillirt und der Rückstand aus absolutem Alkohol und Aether umkrystallisirt. Es schieden sich die characteristischen Krystalle der Pyrotritarsäure ab, welche den früheren Schmelzpunkt 134°,5 besafsen. Auch die Analyse bestätigte die unveränderte Zusammensetzung der Säure :

I. 0,1612 Grm. gaben 0,0818 Wasser und 0,3556 Kohlensäure.

II. 0,1855 „ „ 0,0971 „ „ 0,4083 „

berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_7	60,00	60,16	60,03
H_8	5,71	5,64	5,82
O_3	34,29	—	—

Chloracetyl ist also selbst bei 140° *ohne* Einwirkung auf die Pyrotritarsäure. Dieselbe kann daher weder trivalenter Alkohol noch Oxysäure sein, sondern gehört wahrscheinlich zu den Ketonsäuren.

Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid führte zu demselben Resultate. Abgesehen von dem ersten Falle, sollte bei der Voraussetzung des zweiten ein Dichlorür entstehen, welches beim Zusammentreffen mit Wasser eine gechlorte Säure von der Formel $C_7H_7ClO_2$ geben müfste :

$$\begin{cases} C_6H_6 . OH \\ CO . OH \end{cases} + 2 PCl_5 = \begin{cases} C_6H_6 . Cl \\ CO . Cl \end{cases} + 2 POCl_3 + 2 HCl.$$

$$\begin{cases} C_6H_6 . Cl \\ CO . Cl \end{cases} + H_2O = \begin{cases} C_6H_6 . Cl \\ CO . OH \end{cases} + HCl.$$

Als Ketonsäure dagegen würde die Pyrotritarsäure zwar in ein Chlorür umgewandelt werden :

$$\begin{cases} C_5H_7 \\ CO \\ CO . OH \end{cases} + PCl_5 = \begin{cases} C_5H_7 \\ CO \\ CO . Cl \end{cases} + POCl_3 + HCl,$$

dasselbe aber mit Wasser unveränderte Pyrotritarsäure liefern :

$$\begin{cases} C_5H_7 \\ CO \\ CO . Cl \end{cases} + H_2O = \begin{cases} C_5H_7 \\ CO \\ CO . OH \end{cases} + HCl.$$

Der letztere Vorgang findet nun in der That statt. Wegen zu geringen Materiales haben wir das Chlorür allerdings nicht isolirt, indessen doch die Endreaction völlig sichergestellt.

1,25 Grm. Pyrotritarsäure wurden mit 6 Grm., d. h. etwas mehr als drei Moleculen Phosphorpentachlorür in einem Kölbchen überschüttet. Es fand sofort unter Entwickelung von viel Salzsäure eine heftige Reaction statt, wobei eine gewisse Menge flüssiger Producte entstand, bei Weitem die Hauptmenge des festen Chlorphosphors aber unverändert blieb. Die Krystalle der Säure waren verschwunden, also durch die Zersetzung jedenfalls in ein mit dem Phosphoroxychlorid gemengtes Chlorür verwandelt worden. Um die Reaction sicher zu vollenden, wurde das Kölbchen hierauf einige Stunden im Wasserbade erhitzt, und sein Inhalt sodann in kaltes Wasser eingetragen. Es schieden sich dabei sofort unter heftiger Einwirkung die dünnen Nadeln der Säure wieder aus. Als die Flüssigkeit völlig erkaltet war, wurden dieselben gesammelt und nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sie schmolzen unverändert bei 134°,5 und waren völlig chlorfrei. Ihre Gesammtmenge betrug etwas über 0,95 Grm.

0,1458 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,0755 Wasser und 0,3190 Kohlensäure, d. h.

H	5,75 pC.
C	59,67 „

Die einbasische Pyrotritarsäure kann daher auch nach dieser Reaction keine Oxysäure, noch weniger ein Alkohol sein, sondern ist eine Ketonsäure von der Formel

$$\begin{cases} C_5H_7 \\ CO \\ CO.OH \end{cases} \text{ oder allgemeiner } \begin{cases} C_{5-x}H_{7-y} \\ CO \\ C_xH_y \\ CO.OH \end{cases}$$

Wir haben endlich noch den Versuch gemacht, die Pyrotritarsäure mit Wasserstoff zu verbinden. Die Addition dieses Elementes kann aus doppeltem Grunde vermuthet werden. Einmal nämlich sollte sie als Ketonsäure Wasserstoff aufnehmen und eine Oxysäure liefern — wie Aceton bei seiner Umwandlung in Pseudopropylalkohol und Brenztraubensäure bei der Ueberführung in Milchsäure :

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CO(OH) \end{cases}} + 2\,H = \underset{\text{Gährungsmilchsäure.}}{\begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{cases}}$$

$$\begin{cases} C_{5-x}H_{7-y} \\ CO \\ C_xH_y \\ CO.(OH) \end{cases} + 2\,H = \begin{cases} C_{5-x}H_{7-y} \\ CH.(OH) \\ C_xH_y \\ CO.(OH) \end{cases}$$

und endlich könnte eine Hydrogenirung auch noch die ungesättigt erscheinenden Kohlenwasserstoffcomplexe treffen, so dafs zuletzt eine Säure von der Formel :

$$C_7H_{14}O_3 \text{ oder } \begin{cases} C_5H_{11} \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{cases} \text{ oder } \begin{cases} C_{5-x}H_{2(5-x)+1} \\ CH(OH) \\ C_xH_{2x} \\ CO(OH) \end{cases}$$

entstehen könnte.

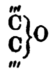
Es wurden deshalb circa 1,5 Grm. der Säure mit etwa 50 Cubikcentimeter Wasser und Natriumamalgam behandelt. Die Lösung der Säure zu Natriumsalz fand sofort unter Wasserstoffentwickelung statt, welche letztere auch in der Folge constant fortdauerte. Nachdem die Einwirkung 48 Stun-

den unter Eintragung immer neuer Mengen des Amalgams stattgefunden hatte, wurde die stark alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und die Säure durch Salzsäure in feinen Nadeln gefällt. Mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt zeigte sie den stets beobachteten Schmelzpunkt 134°,5 und lieferte bei der Verbrennung die zur Formel $C_7H_8O_3$ führenden Zahlen :

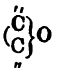
0,1678 Grm. gaben 0,0876 Wasser und 0,3685 Kohlensäure, d. h.

C	59,89 pC.
H	5,80 „

Die Unmöglichkeit der Wasserstoffaddition unter sonst für dieselbe günstigen Verhältnissen ist allerdings auffällig und könnte wieder Zweifel an oben gegebener Formel erwecken; indessen ist in neuerer Zeit die Nichtaddirbarkeit von Wasserstoff zu sogenannten ungesättigten, hochmolecularen Verbindungen öfters beobachtet worden. Es scheint danach fast, als ob die Verkettung vieler Kohlenstoffatome in einem Molecule den bivalenten Zusammenhang zweier benachbarter Atome dieses Elementes, worauf die Existenz der meisten ungesättigten Verbindungen doch wohl hinausläuft, verstärke. Ein ähnliches Verhältnifs könnte auch in Bezug auf die Bindung des Sauerstoffatoms in dem Keton-Carboxyl stattfinden. Allerdings ist in Bezug auf dieselbe auch noch ein anderes Verhältnifs möglich, nämlich das der Vertheilung der beiden Sauerstoffvalenzen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome, aber nicht im Sinne der Anhydride organischer Radicale



sondern im Sinne des Schema's



wenn auch eine solche Anordnung noch nicht nachgewiesen

worden ist *). Man ist jedoch jedenfalls im Recht, wenn man die Pyrotritarsäure vorläufig zu den Ketonsäuren zählt.

Zum Schlusse mögen noch einige Mittheilungen über den Ausfall mehrfacher Bemühungen zur Entdeckung eines glatteren, mehr Ausbeute liefernden Verfahrens der Darstellung der Pyrotritarsäure Platz finden, wenn dieselben bisher auch erfolglos geblieben sind.

Das von Finckh **) dargestellte Baryumsalz der Brenztraubensäure könnte möglicherweise durch Erhitzen für sich in glatter Weise Pyrotritarsäure liefern :

$$C_9H_{10}Ba_2O_{10} = 2\,BaCO_3 + H_2O + C_7H_8O_3.$$

In dieser Richtung, und auch unter Zusatz von noch etwas Baryumhydrat angestellte Versuche hatten gar keinen Erfolg. Das Salz wurde in einem Oelbade auf verschiedene Temperaturen zwischen 150 und 225° erhitzt, nach mehrstündigem Einhalten jeder eine Probe aus dem Kölbchen herausgenommen und in einem möglichst geringen Ueberschusse warmer verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich niemals Krystalle von Pyro-

---

*) Eine ähnliche Sauerstoffbindung wäre auch in der Brenztraubensäure möglich :

$$\begin{array}{l} C^{H_2} \\ (\;\;\}O \\ C^{H} \\ (\\ CO.OH \end{array}$$

und die Umwandlung durch Wasserstoffaddition in Gährungsmilchsäure, aber freilich auch eben so gut in Paramilchsäure

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ (\;C^{OH} \\ (\;C^{H} \\ CO.OH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C^{H_2} \\ (\;OH \\ (\;CH_2 \\ CO.OH \end{array}$$

denkbar. Auch die Carbacetoxylsäure von Wichelhaus könnte möglicherweise eine analoge Constitution

$$\begin{array}{l} C^{H.OH} \\ (\;\;\}O \\ C^{H} \\ (\\ CO.OH \end{array} \quad \text{oder auch} \quad \begin{array}{l} C^{H_2} \\ (\;\;\}O \\ C^{OH} \\ (\\ CO.OH \end{array} \quad \text{haben.}$$

Wislicenus.

**) Diese Annalen CXXII, 182.

tritarsäure aus. Bei 225⁰ überschreitenden Temperaturen gingen tiefer greifende Zersetzungen unter Bildung brennbarer Gase und brenzlicher Oele vor sich, aber auch hier konnte Pyrotritarsäure nicht abgeschieden werden.

Wäre die syrupförmige Pyrotraubensäure, wie Finckh annimmt, wirklich $C_9H_{12}O_9$, so könnte daraus möglicherweise unter Austritt von $2\,CO_2$ und $2\,H_2O$ Pyrotritarsäure gebildet werden. Wir haben indessen durch trockene Destillation der aus Bleipyruvat abgeschiedenen Säure keine bemerkbaren Mengen darstellen können. Gleich negativen Erfolg hatte das Hindurchleiten der Dämpfe von destillirbarer Pyrotraubensäure durch auf 250 bis 300⁰ erhitzte Röhren, für sich allein

(eventuell $3\,C_3H_4O_3 = C_7H_8O_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$),

oder in Gemenge mit Brenzweinsäureanhydriddämpfen

(eventuell $C_5H_6O_3 + C_3H_4O_3 = C_7H_8O_3 + CO_2 + H_2O$).

Auch beim Erhitzen dieser Stoffe in zugeschmolzenen Glasröhren auf 250⁰ fand die Bildung der neuen Säure nicht statt.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Achte Abhandlung.

Ueber die isomeren Di- und Trichlortoluole;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*.

In einer früheren Mittheilung *) wurde die merkwürdige Beobachtung bekannt gemacht, dafs bei der Einwirkung von

*) Diese Annalen CXXXIX, 322.

Chlor auf Toluol *zwei* isomere Verbindungen entstehen, insofern bei Siedehitze das Chlor den Wasserstoff im Methyl des Toluols ersetzt, in der Kälte, oder bei Gegenwart von Jod, das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs im Phenyl des Toluols tritt. Die Theorie liefs demnach *drei* isomere Formen des Bichlortoluols und *vier* Formen für jedes folgende Substitutionsproduct, bis zum Pentachlortoluol inclusive, voraussehen *). Um die Einzeldarstellung aller dieser isomeren Modificationen zu ermöglichen, war durch den Versuch zu entscheiden, ob die bei der Darstellung des Monochlortoluols gemachten Erfahrungen sich auch auf die Darstellung der höher gechlorten Substitutionsproducte anwenden lassen würden. Das Experiment hat dieses bestätigt. *Gegen Chlor verhalten sich die Chlorderivate des Toluols wie Toluol selbst.* Gleichgültig *wie viel* und *wo* das Toluol schon Chlor enthält: läfst man in der Siedehitze Chlor auf das Derivat einwirken, so findet eine Vertretung des Wasserstoffs im *Methyl*, bei Gegenwart von Jod aber im *Phenyl* des Toluols statt. Die Reindarstellung aller isomeren Formen des gechlorten Toluols bietet demnach keine Schwierigkeiten. Wie man leicht einsieht, kann die Darstellung mehrerer Isomeren auf zweierlei Weise stattfinden. Das *gechlorte Benzylchlorid* $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ z. B. wird sich, vom *Chlorbenzyl* ausgehend, durch Behandeln mit Chlor bei Gegenwart von Jod, oder aus *Chlortoluol* $C_6H_4Cl.CH_3$ darstellen lassen durch Einwirken von Chlor in der Siedehitze darauf u. s. w. Wir wollen hier schon die vorläufige Mittheilung machen, dafs sich das oben Gesagte nicht allein auf Di- und Trichlortoluole beschränkt. Ganz nach demselben Schema lassen sich Tetrachlortoluole in allen isomeren Formen darstellen, worüber in einer besonderen Abhandlung berichtet werden soll.

---

*) Diese Annalen CXXXIX, 340.

I. *Isomere Dichlortoluole;*

von *E. Neukof.*

Von den *drei* der Theorie nach möglichen Formen des Dichlortoluols

$C_6H_5(CHCl_2)$	$C_6H_4Cl(CH_2Cl)$	$C_6H_3Cl_2(CH_3)$
Bittermandelöl-chlorid	Gechlortes Benzylchlorid	Dichlortoluol

ist die erste die bekannteste. Sie wurde durch Behandeln von Bittermandelöl mit Phosphorchlorid erhalten. Sie entsteht leicht rein, sobald Chlor in siedendes Toluol geleitet wird. Die zweite Form, obgleich früher zuweilen beobachtet, konnte bisher nicht rein erhalten werden. *Sie entsteht* leicht durch Behandeln des Chlortoluols mit Chlor in der Siedehitze, oder durch Einwirkung von Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Chlorbenzyl. Das eigentliche Dichlortoluol endlich entsteht durch Einwirken von Chlor auf Toluol bei Gegenwart von Jod.

1. *Dichlortoluol,* $C_6H_3Cl_2 . CH_3$. — Dieser Körper entsteht leicht, sobald in mit etwas Jod versetztes Toluol die erforderliche Menge Chlor geleitet wird. Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob sich die Flüssigkeit dabei erhitzt oder nicht; das Chlor vertritt, bei Gegenwart von Jod, selbst in erhöhter Temperatur nur den Wasserstoff des Phenyls. Keine Spur von Chlor gelangt in das Methyl des Toluols. Um sich von dem Gange der Substitution zu überzeugen und nicht unnütze Zeit durch Fractioniren zu verlieren, giebt man eine gewogene Menge Toluol in einen tarirten Kolben und wägt den Kolben von Zeit zu Zeit. Um in $C_7H_6Cl_2$ überzugehen müssen 100 Thl. C_7H_8 um 75 Theile an Gewicht zunehmen. Man wascht dann das Product zunächst mit Wasser, dann mit Kalilauge, entwässert über Chlorcalcium, und scheidet das bei 196° siedende Dichlortoluol durch wiederholtes Fractioniren ab.

0,2662 Grm. gaben 0,470 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_7H_6	90	55,9	—
Cl_2	71	44,1	43,7
	161	100,0.	

Das Dichlortoluol ist eine bei 196° vollkommen unzersetzt siedende Flüssigkeit. Es hat fast denselben Geruch wie Monochlortoluol und zeichnet sich durch eine hohe Indifferenz aus. Alkoholische Lösungen von Aetzkali oder von Schwefelkalium sind ohne alle Wirkung darauf. Von Chromsäure wird das Dichlortoluol nur sehr langsam angegriffen. Man erhält *Para-Dichlorbenzoësäure* (Dichlordracylsäure) $C_6H_3Cl_2.CO_2H$, über welche an einer anderen Stelle berichtet werden soll.

2. *Gechlortes Benzylchlorid*, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$. — Das Auftreten dieses Körpers ist schon früher beobachtet, der Körper selbst aber nie rein dargestellt worden. Beim Behandeln des *früher* Dichlortoluol genannten Products der Einwirkung von Chlor auf Toluol mit alkoholischem KHS wurden schöne Krystalle erhalten, welche der Formel $C_7H_7ClS = C_6H_4Cl.CH_2HS$ entsprachen *). Eben so beobachtete Naquet **) beim Behandeln seines Dichlortoluols mit alkoholischem Kali die Bildung einer bei 218° siedenden Flüssigkeit $C_6H_4Cl.CH_2.C_2H_5O$. Diese Derivate deuten auf das Vorhandensein der Verbindung $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ im sogenannten Dichlortoluol. Die Verbindung selbst konnte aber nicht daraus abgeschieden werden.

In reines, bei 176° siedendes Benzylchlorid $C_7H_7Cl = C_6H_5.CH_2Cl$ giebt man etwas Jod und leitet die erforderliche Menge Chlor ein. Man wascht dann mit Kali, entwässert

---

*) Diese Annalen CXVI, 346.

**) Daselbst Supplementbd. II, 250.

und fractionirt. Man erhält sehr bald ein constant bei 213 bis 214⁰ siedendes Präparat.

Genau derselbe Körper entsteht, wenn man in zum Sieden erhitztes Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ die erforderliche Menge Chlor einleitet und fractionirt. Diese Methode ist entschieden der ersteren vorzuziehen. Durch die Gegenwart des Jods entstehen fast regelmäfsig geringe Mengen von jodirten Verbindungen, die dem Präparate äufserst hartnäckig anhängen. So ist es auch schwer, ein absolut jodfreies Monochlortoluol darzustellen. Wir haben unser Präparat meist so oft in die Sonne gestellt, bis dasselbe sich dadurch nicht mehr röthete. Wird nun das so gereinigte Chlortoluol in der *Siedehitze* mit Chlor behandelt, so wird dadurch die letzte Spur des beigemengten Jodids um so leichter entfernt. Daher ist das aus Chlortoluol dargestellte gechlorte Benzylchlorid schneller und leichter rein zu erhalten, als das aus Chlorbenzyl bereitete. Wir haben uns übrigens durch ein vergleichendes Studium überzeugt, dafs die auf beide Arten erhaltenen Körper $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ vollkommen identisch sind.

0,2163 Grm. gaben 0,414 CO_2 und 0,083 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	52,2	52,2
H_6	6	3,7	4,2
Cl_2	71	44,1	—
	161	100,0.	

Das *gechlorte Benzylchlorid* siedet unter geringer Zersetzung bei 213 bis 214⁰. Sein Dampf reizt die Augen zu Thränen. Es enthält ein Chloratom fest gebunden, während das andere so leicht doppelte Zersetzungen eingeht, wie das Chlor im Chlorbenzyl. Man kann diesen Körper betrachten als den salzsauren Aether eines gechlorten Alkohols, des *Parachlorbenzylalkohols*, und in der That läfst sich dieser Alkohol sehr leicht aus dem gechlorten Benzylchlorid bereiten.

Erhitzt man letzteres mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetàt, so bildet sich leicht *essigsaurer Parachlorbenzyläther*, der durch ein Alkali verseift *Parachlorbenzylalkohol* liefert. Durch Oxydation mit Chromsäure geht gechlortes Benzylchlorid leicht in die zugehörige Parachlorbenzoësäure über :

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + O_2 = C_6H_4Cl.COHO + HCl$$
$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_4Cl.CH_2.C_2H_3O_2 + KCl$$
$$C_6H_4Cl.CH_2.C_2H_3O_2 + KHO = C_6H_4Cl.CH_2HO + KC_2H_3O_2.$$

Durch Behandeln des gechlorten Benzylchlorids mit alkoholischen Lösungen von KHS oder KCN werden leicht doppelte Umsetzungen erhalten :

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + KHS = C_6H_4Cl.CH_2HS + KCl$$
$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + KCN = C_6H_4Cl.CH_2CN + KCl.$$

Der Körper $C_6H_4Cl.CH_2CN$ ist natürlich das Nitril einer gechlorten *Alphatoluylsäure :*

$$C_6H_4Cl.CH_2CN + 2H_2O = C_6H_4Cl.CH_2COHO + NH_3.$$

3. *Bittermandelölchlorid*, $C_6H_5.CHCl_2$. — Dafs sich dieser Körper bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol bildet, ist schon früher *) beobachtet worden. In letzterer Zeit hat Limpricht **) dieselbe Thatsache in eingehender Weise bestätigt. Doch ist es ihm so wenig wie seinen Vorgängern ***) gelungen, das Bittermandelölchlorid aus dem gechlorten Toluol rein abzuscheiden. Nichts ist aber einfacher, als sich aus Toluol chemisch reines Bittermandelölchlorid pfundweise darzustellen. Man braucht nur in *zum Sieden erhitztes Toluol* so lange Chlor einzuleiten, bis je 100 Thl. desselben ein Gewicht von 175 Theilen angenommen haben, und dann zu fractioniren. Es gelingt sehr bald, ein Product von ganz constantem Siedepunkte abzuscheiden.

---

*) Diese Annalen CXVI, 338.

**) Daselbst CXXXIX, 318.

***) Vgl. Naquet, diese Annalen Supplementbd. II, 250 u. 259.

0,2374 Grm. eines bei 206° siedenden Präparats gaben 0,426 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_7H_6	90	55,9	—
Cl_2	71	44,1	44,5
	161	100,0.	

Die Siedepunktsangaben des Bittermandelölchlorids schwanken etwas, indessen nicht mehr als stets uncorrigirte Siedepunkte bei so hoch siedenden Körpern differiren. Je nach dem Thermometer, den Dimensionen der Retorten ist natürlich der herausragende Quecksilberfaden ein verschiedener. So fanden wir für aus Bittermandelöl dargestelltes Chlorid den Siedepunkt 202° (in einer kleinen Retorte) und für aus Toluol dargestelltes Chlorid (in gröfseren Retorten beobachtet) 204 und 206°. Limpricht giebt den corrigirten Siedepunkt 207° (aus Bittermandelöl bereitet).

Natürlich besitzt das aus Toluol dargestellte Bittermandelölchlorid alle Eigenschaften des aus Bittermandelöl erhaltenen. Erhitzt man es z. B. mit essigsaurem Silber, so erhält man den durch seine Krystallform so ausgezeichneten essigsauren Benzoläther Wicke's *), den letzterer zuerst aus Bittermandelöl dargestellt hat. Es gelang indessen nur auf Umwegen, diesen Körper krystallisirt zu erhalten. Man erinnert sich, dafs auch A. Engelhardt **) das essigsaure Benzol nur in Form eines Oels erhielt.

Bittermandelölchlorid (aus Toluol) wurde mit trockenem essigsaurem Silber längere Zeit auf 130 bis 150° erhitzt, das Product mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und das rückständige Oel, weil chlorhaltig, noch ein zweites Mal mit essigsaurem Silber erhitzt. Das jetzt durch Aether ausgezogene Oel erstarrte selbst bei — 20° nicht. Als es

*) Diese Annalen CII, 366.

**) Petersb. Acad. Bull. XVI, 49.

aber bei dieser Temperatur mit einem noch von der Arbeit Wicke's herrührendem Krystall von essigsaurem Benzoläther in Berührung gebracht wurde, erstarrte sofort die ganze Flüssigkeit krystallinisch. Die zwischen Fliefspapier abgeprefsten Krystalle wurden mehrmals aus Aether umkrystallisirt und dabei die bekannten ausgezeichneten Schwalbenschwanz-Krystalle erhalten. Durch zu rasches Verdunsten der Lösungen werden meist nur kleine Blättchen erhalten. Zuweilen scheiden sich aber aus der alkoholischen Lösung noch schönere Krystalle ab, wie aus der ätherischen.

0,2188 Grm. gaben 0,5078 CO_2 und 0,1166 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	63,5	63,3
H_{12}	12	5,7	5,9
O_4	64	30,8	—
	208	100,0.	

Der *essigsaure Benzoläther* $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, richtiger gesagt *das essigsaure Bittermandelöl* $C_6H_5 . CH(C_2H_3O_2)_2$ schmilzt bei 43 bis 44°; diese Beobachtung wurde an Präparaten von den verschiedenen Darstellungen bestätigt gefunden. Wicke giebt 36° an, Limpricht*) 39 bis 45° und circa 48°. Die Behauptung Wicke's, essigsaures Bittermandelöl sei nicht unzersetzt flüchtig, können wir nicht vollkommen bestätigen. Unser Präparat ging bei 220° zum gröfsten Theil unzersetzt über. Das ölige Destillat erstarrte nach dem Waschen mit Sodalösung,, und es konnten leicht die bei 43 bis 44° schmelzenden Krystalle des essigsauren Bittermandelöls daraus gewonnen werden. Wahrscheinlich wird sich bei völligem Abschlufs von Feuchtigkeit die Verbindung ganz unzersetzt destilliren lassen.

---

*) Diese Annalen CXXXIX, 321.

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, zerfällt bekanntlich das Bittermandelölchlorid in Salzsäure und Bittermandelöl (Cahours, Limpricht):

$$C_6H_5.CHCl_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2\,HCl.$$

II. *Isomere Trichlortoluole.*

Die Theorie deutet vier Formen eines Trichlortoluols an:

$C_6H_2Cl_3.CH_3$	$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$	$C_6H_4Cl.CHCl_2$	$C_6H_5.CCl_3$
Trichlortoluol	Bichlorbenzylchlorid	Gechlortes Bittermandelölchlorid	Benzotrichlorid.

Wie nun leicht begreiflich ist, werden in der *ersten* Verbindung alle drei Chloratome gleich fest gebunden gehalten, während in der *zweiten* nur zwei Chloratome der Wirkung der Reagentien Widerstand entgegensetzen und in der *dritten* nur eins. In der *vierten* Verbindung endlich treten alle drei Chloratome mit Leichtigkeit aus.

Alle vier isomeren Formen lassen sich leicht und willkürlich hervorbringen. Läfst man sechs Atome Chlor auf ein Molecul Toluol bei Gegenwart von Jod einwirken, so entsteht nur *Trichlortoluol*, ohne jede Spur einer isomeren Beimengung. Noch leichter rein erhält man *Benzotrichlorid*, sobald man das Chlor auf erhitztes Toluol wirken läfst. — Das *Bichlorbenzylchlorid* läfst sich darstellen, indem man in siedendes Dichlortoluol Chlor einleitet, oder indem man Chlorbenzyl mit Chlor bei Gegenwart von Jod behandelt. Das *gechlorte Bittermandelölchlorid* endlich erhält man durch Chloriren von Bittermandelölchlorid bei Gegenwart von Jod, oder durch Chloriren von zum Sieden erhitztem Monochlortoluol.

1. *Trichlortoluol*, $C_6H_2Cl_3.CH_3$. — Diesen Körper, den Limpricht*) zuerst rein dargestellt hat, kann man in

*) Diese Annalen CXXXIX, 326.

beliebiger Menge rein erhalten, sobald man in mit Jod versetztes Toluol so lange Chlor einleitet, bis je 100 Thl. Toluol ein Gewicht von 212,5 Theilen angenommen haben. Man schüttelt mit Kali, entwässert und fractionirt. Sollten die bei 235 bis 240° siedenden Antheile nicht sofort erstarren, so kühlt man die Flüssigkeit durch Eis ab, bringt die erstarrte Masse rasch auf ein Filter, prefst kalt ab und krystallisirt aus Alkohol um. Wir können in Betreff dieses Körpers alle Angaben Limpricht's bestätigen.

Trichlortoluol siedet vollkommen unzersetzt bei 235° und schmilzt bei 76°. Es zeichnet sich durch grofse Beständigkeit und hohe Indifferenz aus. Die gewöhnlichen Reagentien wirken auf diesen Körper nicht ein. Nach Limpricht wird er durch Wasser selbst bei 200 bis 220° nicht verändert. Nach Janasch *) oxydirt ihn concentrirte Chromsäure zu Trichlordracylsäure $C_7H_3Cl_3O_2$:

$$C_6H_2Cl_3.CH_3 + O_3 = C_6H_2Cl_3.COHO + H_2O.$$

Diese Reaction zeigt deutlich, wie *alle drei* Chloratome im Trichlortoluol gleichmäfsig festgehalten werden.

2. *Bichlorbenzylchlorid*, $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$. — Man erhält diesen Körper, indem man in mit Jod versetztes Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ Chlor einleitet, oder zweckmäfsiger, indem man Dichlortoluol in der Siedehitze mit Chlor behandelt. Die Reinigung des Products geschieht in der schon mehrfach angedeuteten Weise.

0,4248 Grm. gaben 0,683 CO_2 und 0,1215 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	42,9	43,8
H_5	5	2,6	3,2
Cl	106,5	54,5	—
	195,5	100,0.	

*) Diese Annalen CXLII, 301.

Das *zweifach-gechlorte Benzylchlorid* siedet ohne Zersetzung bei 241°. Es geht leicht doppelte Zersetzungen ein und tauscht dabei sein eines, im Methyl stehendes Chloratom um. Erhitzt man es z. B. mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, so scheidet sich bald KCl ab und es bildet sich *essigsaures Paradichlorbenzyläther* :

$$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_3Cl_2.CH_2.C_2H_3O_2 + KCl.$$

3. *Gechlortes Bittermandelölchlorid*, $C_6H_4Cl.CHCl_2$. — Diese Verbindung entsteht, sobald man in mit Jod versetztes Bittermandelölchlorid Chlor einleitet. Wir haben zu unseren Versuchen Bittermandelölchlorid aus Bittermandelöl und aus Toluol dargestellt, angewandt und natürlich völlig übereinstimmende Resultate erhalten. Da während der Operation, namentlich auch beim Fractioniren, ein Theil des Products sich durch beigemengte Feuchtigkeit nach der Gleichung zersetzt :

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O = C_6H_4Cl.CHO + 2HCl,$$

d. h. in Salzsäure und *Parachlor-Benzaldehyd*, so ist das rohe Product mit letzterem und mit dessen Zersetzungsproducten verunreinigt. Man mufs deshalb die auf einen constanten Siedepunkt gebrachte Flüssigkeit zunächst mit wässerigem Ammoniak schütteln, und dann mit einer Lösung von Natriumbisulfit, um den beigemengten Aldehyd zu entfernen. Trotzdem ist es uns nicht gelungen, ein vollkommen chemischreines Präparat zu erzielen; dasselbe enthielt noch Spuren einer Beimengung, deren Natur uns fremd geblieben ist.

1. 0,3425 Grm. gaben 0,515 CO_2 und 0,090 H_2O.
2. 0,350 „ „ 0,5360 „ „ 0,1065 „

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_7	84	42,9	41,0	41,8
H_5	5	2,6	2,9	3,4
Cl_3	106,5	54,5	—	—
	195,5	100,0.		

Das *gechlorte Bittermandelölchlorid* siedet unzersetzt und ganz constant bei 234°. Bei unseren Versuchen wandten wir zuerst aus Bittermandelöl bereitetes Chlorid an. Da uns davon jedoch nur eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Menge zu Gebote stand, die Destillationen aufserdem in kleinen Retorten vorgenommen wurden, so erklärt es sich, dafs wir den Siedepunkt Anfangs erheblich zu niedrig fanden *). Ein constanter Siedepunkt konnte überhaupt nicht beobachtet werden; wir fanden nur, dafs die Fraction 220 bis 230 viel erheblicher ausfiel, als die zwischen 210 bis 220 und 230 bis 240°. Erst beim Operiren mit aus Toluol dargestelltem Chlorid konnten wir den Körper in erheblicher Menge bereiten. Die kleine Menge des aus Bittermandelöl dargestellten Chlorids $C_6H_4Cl.CHCl_2$ reichte jedoch vollkommen aus, um seine Identität mit dem aus Toluol erhaltenen Präparate festzustellen.

Erhitzt man gechlortes Bittermandelölchlorid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 170°, so zerfällt es vollständig in Salzsäure und den *Aldehyd der Parachlorbenzoësäure* :

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O = C_6H_4Cl.CHO + 2\,HCl.$$

Mit Chromsäurelösung gekocht bildet sich leicht *Parachlorbenzoësäure* :

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O + O = C_6H_4Cl.CO_2H + 2\,HCl.$$

Das Product der Einwirkung von Chromsäure wurde filtrirt, das Unlösliche anhaltend mit Sodalösung ausgekocht, die Sodalösung mit Salzsäure gefällt und die gehörig gewaschene Säure in das Calciumsalz verwandelt. Es wurde ein Calciumsalz erhalten, das dieselbe Krystallform, Löslichkeit und denselben Krystallwassergehalt zeigte, wie *parachlorbenzoësaures Calcium*.

---

*) Vgl. unsere vorläufige Notiz : Zeitschr. f. Chem. 1867, 513.

1. 0,952 Grm. aus Bittermandelöl bereitet verloren bei 150° 0,126 H_2O und gaben 0,127 CaO.
2. 1,008 Grm. verloren bei 150° 0,1355 H_2O.
3. 0,487 Grm. aus Chlortoluol dargestellt verloren bei 150° 0,063 H_2O und gaben 0,069 CaO.
4. 1,455 Grm. mit aus Toluol dargestelltem Bittermandelölchlorid bereitet verloren bei 150° 0,1865 H_2O und gaben 0,200 CaO.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
$(C_7H_4ClO_2)_2Ca$	351	86,7	—	—	—	—
$3\,H_2O$	54	13,3	13,2	13,3	12,9	12,8
	405	100,0.				

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
$(C_7H_4ClO_2)_2$	311	88,6	—	—	—
Ca	40	11,4	11,0	11,6	11,3
	351	100,0.			

Trotz der genauen Uebereinstimmung der analysirten Salze mit parachlorbenzoësaurem Calcium ist die daraus abgeschiedene Parachlorbenzoësäure doch nicht vollkommen rein, da sie einen viel zu niedrigen, meist bei 206° statt bei 236° beobachteten Schmelzpunkt zeigte. Doch genügt es, die Säure in Ammoniak zu lösen, die stark verdünnte Lösung mit Salzsäure zu fällen und dieses Reinigungsverfahren einige Male zu wiederholen, um reine, bei 236° schmelzende *Parachlorbenzoësäure* zu erhalten. Die letzten Mutterlaugen der Calciumsalze lieferten eine geringe Menge eines viel leichter löslichen Salzes, dessen Säure einen sehr niederen Schmelzpunkt zeigte. Diese fremde Säure verdankt offenbar ihre Entstehung der kleinen Beimengung in unserem gechlorten Bittermandelölchlorid. Nur die Säure aus mit Chlortoluol bereitetem Chlorid zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt (siehe Analyse 3). Läfst man nämlich auf Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ in der Siedehitze Chlor einwirken, so bildet sich natürlich gechlortes Bittermandelölchlorid.

Die Thatsache, dafs im *gechlorten* Bittermandelölchlorid das Chlor sich an derselben Stelle befindet, wie in der Parachlorbenzoësäure, erscheint uns sehr bemerkenswerth. Wie wir nämlich unten zeigen werden, entsteht beim Nitriren des Bittermandelölchlorids ein Körper $C_7H_5(NO_2)Cl_2$, der mit Chromsäure oxydirt nicht *Paranitrobenzoësäure* liefert, wie man nach Obigem vermuthen sollte, sondern *gewöhnliche Nitrobenzoësäure.* Wir haben daher den interessanten Fall vor uns, dafs in den Substitutionsproducten eines und desselben Körpers das Chlor und die Nitrogruppe *verschiedene* Stellen einnehmen. Bis jetzt galt es als Regel, dafs die Substitution stets an einerlei Stelle erfolgt, d. h. also die Nitrobenzoësäure die Nitrogruppe genau an derselben enthält, wie die Chlorbenzoësäure das Chlor u. s. f. Da nun ferner Bittermandelöl durch directe Reduction von Benzoësäure entsteht, so haben wir im vorliegenden Fall zum erstenmale die Möglichkeit vor uns, aus einer Stammsubstanz nicht nur die normale Reihe von Substitutionsproducten darzustellen, sondern auch die Parallelreihe der *Paraderivate.* Es ist dieses die erste Ausnahme einer früher aufgestellten Regel *), der zufolge nämlich aus Benzoësäure oder einem Benzoësäure liefernden Körper stets einerlei Chlorbenzoësäure entsteht. Einen noch viel einfacheren Weg zur Darstellung der *Paraderivate* aus einer Stammsubstanz werden wir in einer späteren Abhandlung bekannt machen.

4. *Benzotrichlorid,* $C_6H_5.CCl_3$. — Dieses ist die einzige schon früher bekannte Form des dreifach-gechlorten Toluols. Schischkoff und Rösing **) stellten dieselbe zuerst dar durch Behandeln von Chlorbenzyl mit Phosphorpentachlorid.

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 252.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1858, 279.

Limpricht*) untersuchte diesen Körper in der letzten Zeit genauer und beobachtete die Bildung desselben bei der Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl und beim Behandeln des Toluols mit Chlor. Jedoch gelang es ihm nicht, auf letzterem Wege den Körper rein zu isoliren. Nichts ist indessen einfacher, als sich pfundweise vollkommen reines Benzotrichlorid darzustellen. Man braucht nur in siedendes Toluol so lange Chlor einzuleiten, bis der das Toluol enthaltende Kolben nicht mehr an Gewicht zunimmt. Schon nach kurzem Fractioniren gewinnt man leicht ein constant bei 213 bis 214° siedendes Product. Dasselbe ist reines *Benzotrichlorid.*

0,487 Grm. gaben 0,7655 CO_2 und 0,128 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	42,9	42,8
H_5	5	2,6	2,8
Cl_3	106,5	54,5	—
		100,0.	

Dieser Körper besitzt alle für das Benzotrichlorid angegebenen Eigenschaften. Erhitzt man ihn z. B. mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so zerfällt er vollständig in Salzsäure und *Benzoësäure* :

$$C_6H_5.CCl_3 + 2\,H_2O = C_6H_5.CO_2H + 3\,HCl.$$

Die abgeschiedene Säure war reine Benzoësäure. Sie schmolz bei 121° und das aus derselben dargestellte Calciumsalz besafs Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung des benzoësauren Calciums.

1,231 Grm. verloren bei 150° 0,1975 H_2O und gaben 0,2055 CaO.

*) Diese Annalen CXXXV, 80 und CXXXIX, 323.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_5O_2)_2Ca$	282	83,9	—
$3\ H_2O$	54	16,1	16,0
	336	100,0	
$(C_7H_5O_2)_2$	242	85,8	—
Ca	40	14,2	14,2
	282	100,0.	

Kocht man das Benzotrichlorid mit Chromsäurelösung, so wird ebenfalls sehr bald Benzoësäure gebildet, welche indessen in Folge der gleichzeitig freiwerdenden Salzsäure durch Chlorbenzoësäure verunreinigt ist.

Es ist sehr bemerkenswerth, dafs mit der Bildung von Benzotrichlorid die Wirkung des Chlors auf *siedendes* Toluol beendet zu sein scheint. Wir haben bei weiterem Behandeln des Benzotrichlorids mit Chlor in der Siedehitze keine Gewichtszunahme mehr bemerkt. Vielleicht, dafs bei sehr anhaltender Einwirkung, etwa unter Beihülfe des Sonnenlichts, eine weitere Substitution des Chlors in der Siedehitze ermöglicht werden kann. Jedenfalls geht sie unter gewöhnlichen Umständen nur mit gröfster Schwierigkeit vor sich. Es erklärt sich daraus die Leichtigkeit, mit der Benzotrichlorid aus Toluol dargestellt werden kann. Es bestätigt dieses ferner die im Eingange aufgestellte Behauptung, dafs beim Behandeln von Toluol und gechlortem Toluol mit Chlor in der Siedehitze das Chlor stets den Wasserstoff des Methyls im Toluol ersetzt. Da mit der Bildung des Benzotrichlorids aller Wasserstoff des Methyls ersetzt ist, so kann folglich das Chlor bei Siedehitze keine weitere Wirkung ausüben. Man braucht aber natürlich nur Jod hinzuzufügen, um sofort eine weitere Substitution zu bewirken. Dieses Mal aber natürlich im Kern. Die hierbei entstehenden Körper sollen später beschrieben werden.

Nach dem Obigen ist es begreiflich, dafs die Angaben von Naquet *) über *Trichlortoluol* wenig Werth besitzen. Dieser Chemiker hatte es augenscheinlich mit Gemengen zu thun.

III. *Zur Kenntnifs der Nitrobenzoëreihe.*

Im *Monochlortoluol* $C_6H_4Cl.CH_3$ steht das Chlor an einer anderen Stelle als in der *Chlorbenzoësäure* $C_6H_4Cl.CO_2H$, insofern ersteres bei der Oxydation mit Chromsäure nicht in Chlorbenzoësäure, sondern in die damit isomere *Parachlorbenzoësäure* übergeht. Da nun Benzoësäure sich vom Toluol nur dadurch unterscheidet, dafs in ersterer der Wasserstoff im Methyl des Toluols durch Sauerstoff vertreten ist, so ist es klar, dafs die Natur der diesen Wasserstoff vertretenden Elemente von wesentlichem Einflufs ist auf die Stellung der substituirenden Elemente oder Gruppen im Kern des Toluols oder seiner Derivate. Dieses veranlafste uns, die Substitutionsproducte einiger anderen Toluolderivate genauer zu untersuchen.

1. *Nitrirtes Benzotrichlorid,* $C_6H_4(NO_2).CCl_3$. — Höchst concentrirte Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf Benzotrichlorid ein. Als das Product in Wasser gegossen wurde, schied sich eine feste Substanz ab, die sich bei näherer Untersuchung als *Nitrobenzoësäure* erwies. Wir hatten daher nicht das dem Benzotrichlorid entsprechende Nitroproduct erhalten, weil dasselbe, vielleicht durch die Heftigkeit der Reaction bedingt, offenbar durch Wasser sofort eine weitere Zersetzung erfahren hatte :

$$C_6H_4(NO_2).CCl_3 + 2H_2O = C_6H_4(NO_2), CO_2H + 3HCl.$$

Die abgeschiedene Säure wurde an Baryt gebunden und das Baryumsalz zweimal umkrystallisirt. Es zeigte jetzt

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 248, 249 u. 258.

Krystallform, Löslichkeit und Wassergehalt des *nitrobenzoësauren* Baryums.

1,220 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 150° 0,1555 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_7H_4NO_4)$	332	61,4	—
Ba	137,2	25,3	—
$4H_2O$	72	13,3	12,8
	541,2	100,0.	

Aus den Mutterlaugen des Baryumsalzes haben wir eine geringe Menge Parachlorbenzoësäure abscheiden können, deren Bildung durch eine secundäre Wirkung der freiwerdenden Salzsäure leicht erklärlich ist. Wir werden in der That später zeigen, dafs beim Chloriren des Benzotrichlorids ein Derivat der Parachlorbenzoësäure entsteht.

2. *Nitrirtes Bittermandelölchlorid*, $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$.— Da sich bekanntlich *) beim Nitriren des Chlorbenzyls $C_6H_5.CH_2Cl$ ein Derivat der Paranitrobenzoësäure bildet, Benzotrichlorid aber, wie wir eben sahen, ein Derivat der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure liefert, so war es interessant, die Wirkung der Salpetersäure auf das zwischen beiden stehende Bittermandelölchlorid zu untersuchen. Weil wir beim Chloriren dieses Körpers ein Derivat der Parachlorbenzoësäure erhalten hatten, erwarteten wir hier ein Derivat der Paranitrobenzoësäure. Indessen zeigte der Versuch, dafs doch nur ein Abkömmling der gewöhnlichen *Nitrobenzoësäure* sich gebildet hatte.

Reines, aus Bittermandelöl bereitetes Chlorid $C_6H_5.CHCl_2$ wurde tropfenweise in höchst concentrirte Salpetersäure eingetragen. Es trat eine lebhafte Reaction ein, die durch Abkühlen gemäfsigt wurde. Nach Beendigung derselben wurde

---

*) Diese Annalen CXXXIX, 338.

die Flüssigkeit in viel Eiswasser gegossen, wodurch sich ein schweres Oel abschied. Dieses Oel ist offenbar der Nitrokörper $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$, doch gelang es uns nicht, denselben vollkommen rein zu gewinnen. Das Oel schied nämlich nichts Festes ab und zersetzte sich bei der Destillation zum gröfsten Theile. Wir haben daher auf eine fernere Reinigung des Oels verzichtet und dasselbe sofort mit Chromsäurelösung behandelt. Die dadurch gewonnene Säure wurde an Baryt gebunden und das Baryumsalz durch Umkrystallisiren gereinigt. Wir erhielten so reines *nitrobenzoësaures Baryum* :

$$C_6H_4(NO_2)CHCl_2 + H_2O + O = C_6H_4(NO_2)CO_2H + 2\,HCl.$$

0,5155 Grm. lufttrocken verloren bei 170° 0,0655 H_2O und gaben 0,222 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_4NO_4)_2Ba$	469,2	86,7	—
$4\,H_2O$	72	13,3	12,7
	541,2	100,0.	
$2\,(C_7H_4NO_4)$	332	70,8	—
Ba	137,2	29,2	29,0
	469,2	100,0.	

Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure zeigte alle Eigenschaften der gewöhnlichen *Nitrobenzoësäure.*

3. *Nitrobittermandelöl*, $C_6H_4(NO_2).COH$. — Im Chlorbenzyl übt das Chlor keinen Einflufs aus auf die Stellung der Nitrogruppe, wohl aber, wie wir sehen, im Benzotrichlorid und Bittermandelölchlorid. Wir haben es aus diesem Grunde nicht für überflüssig gehalten, das Oxydationsproduct des nitrirten Bittermandelöls genauer zu untersuchen. Das Nitrobittermandelöl wurde in bekannter Weise durch Chromsäurelösung oxydirt und die erhaltene Säure an Baryt gebunden. Wir erhielten das Baryumsalz der gewöhnlichen

Nitrobenzoësäure. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure zeigte alle Eigenschaften dieser Säure.

1,268 Grm. des Baryumsalzes verloren bei 150° 0,164 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
4 H_2O	13,3	13,0.

Es bestätigt dieses also vollkommen die Angabe von Bertagnini *).

4. *Nitrirtes Benzonitril*, $C_6H_4(NO_2).CN$. — Nach Gerland **) entsteht beim Lösen von Benzonitril in rauchender Salpetersäure *nitrirtes Benzonitril*. Wir haben das so erhaltene Präparat verglichen mit dem aus Nitrobenzoësäure dargestellten Nitril und uns überzeugt, dafs beide Producte vollkommen identisch sind. Das Stickstoffatom im Benzonitril übt daher in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppe denselben Effect aus, wie *ein* Sauerstoffatom oder *zwei* Chloratome.

Um aus Nitrobenzoësäure das correspondirende Nitril darzustellen, verwandelt man die Säure zunächst in das Amid, indem man Nitrobenzoësäure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammenbringt und nach beendeter Einwirkung das gebildete $POCl_3$ abdestillirt. Sobald der Siedepunkt auf 120 bis 130° gestiegen ist, läfst man erkalten und giefst den Retorteninhalt tropfenweise in gut abgekühltes concentrirtes Ammoniak. Man filtrirt nach 24 Stunden ab und krystallisirt das Amid aus Wasser um.

Um das Amid in das Nitril umzuwandeln, erwärmt man ersteres mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5, destillirt das $POCl_3$ ab und reinigt das Nitril durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die erhaltenen Krystalle zeigen den-

*) Diese Annalen LXXIX, 259.

**) Gerhardt's Traité III, 130.

selben Schmelzpunkt (117 bis 118°), dieselbe Löslichkeit und Krystallform, wie Gerland's nitrirtes Benzonitril.

In der Hoffnung, das noch unbekannte *Nitril* der Amidobenzoësäure zu erhalten, haben wir das Nitrobenzonitril der Einwirkung von Reductionsmitteln unterworfen; doch ist es uns bis jetzt nicht gelungen, die Reaction in der angedeuteten Weise durchzuführen.

Erwärmt man Nitrobenzonitril mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so löst es sich und aus der filtrirten Lösung krystallisirt das bekannte *) Doppelsalz von *Zinnchlorür und salzsaurer Amidobenzoësäure.*

0,464 Grm. gaben 0,190 SnO_2.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_8NO_2 . Cl_3$	244,5	67,8	—
Sn	116	32,2	32,1
	360,5	100,0.	

Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung gab beim Verdunsten Krystalle von *salzsaurer Amidobenzoësäure.*

0,4495 Grm. gaben 0,365 AgCl.

0,3265 „ „ 0,581 CO_2 und 0,1325 H_2O.

0,407 „ „ 30,2 CC. Stickstoff bei 15,5° und 768,8 MM.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	48,4	48,5
H_8	8	4,6	4,5
N	14	8,1	8,8
Cl	35,5	20,5	20,3
O_2	32	18,4	—
	173,5	100,0.	

*) Diese Annalen CXXIX, 266.

Aus der salzsauren Verbindung wurde durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure schwefelsaure Amidobenzoësäure in den bekannten Krystallen erhalten.

Es folgt aus Obigem, dafs *Amidobenzonitril* entweder nicht existirt, oder doch so wenig beständig ist, dafs es vielleicht durch die freie Salzsäure sofort in Amidobenzoësäure übergeht. Es bildet sich hierbei nicht einmal als Zwischenproduct das bekannte Amid der Amidobenzoësäure. — Als wir, um die Wirkung der freien Salzsäure zu mäfsigen, eine alkoholische Lösung von Nitrobenzonitril mit Zinn und Salzsäure behandelten, trat die Reduction nur langsam ein. Die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung enthielt Amidobenzoësäure, gab aber mit Ammoniak einen in Salzsäure löslichen *öligen* Niederschlag. Vielleicht war dieses Oel das gesuchte Amidobenzonitril. Als die Lösung nach einigen Tagen mit Ammoniak versetzt wurde, entstand kein Niederschlag mehr. Die Lösung enthielt nur noch Amidobenzoësäure. — Wir haben endlich eine alkoholische Lösung von Nitrobenzonitril zuerst mit Ammoniakgas und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Beim Erwärmen trat Reduction ein, welche aber in verschiedener Weise zu verlaufen scheint. Zuweilen wurde ein Oel erhalten, in anderen Fällen blieb jedoch die Bildung desselben aus. Wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, so hinterblieb ein in Wasser und Salzsäure vollkommen löslicher Rückstand. In der salzsauren Lösung, die Amidobenzoësäure enthielt, bewirkte Ammoniak nur eine Trübung, die durch Schütteln mit Aether verschwand. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten einen öligen Körper. Wir haben denselben einstweilen keiner weiteren Untersuchung unterworfen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Kolbe.

LVI. Ueber die Acetonsäure;

von Dr. *W. Morkownikoff* *).

In meiner Abhandlung über die Isobuttersäure (diese Annalen CXXXVIII, 374) habe ich auf die theoretisch mögliche Existenz zweier ihr entsprechender isomerer Oxysäuren hingewiesen, deren verschiedene Structur sich durch folgende Formeln symbolisch ausdrücken läfst:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CH\,.\,COOH$$

Isobuttersäure

I. $$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} COH\,.\,COOH$$

II. $$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2(OH) \end{matrix}\right\} CH\,.\,COOH$$

Ich habe daselbst auch schon die Vermuthung ausgesprochen, dafs die erste dieser Oxysäuren mit Frankland's Dimethoxalsäure identisch sei, welche Annahme sich nachher als richtig erwies, indem es mir gelang, aus der Monobrom-

*) Durch diese und die frühere Arbeit Morkownikoff's über Isobuttersäure erhalten die Ideen volle Bestätigung, welche ich im Jahre 1864 in der Zeitschrift für Chemie VII, 32 ff. in einem Aufsatz, „Prognose neuer Isomerien" betitelt, über die Existenz und die chemische Constitution der Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure (Acetonsäure) ausgesprochen habe.

Die Einsendung der obigen Abhandlung von Dr. Morkownikoff und der folgenden von Dr. Glutz, von welchen die erstere am 21. Mai und die zweite am 31. August vorigen Jahres mir von den Verfassern eingehändigt ist, wurde zu meinem Bedauern durch besondere Umstände verzögert, weshalb sie eine verspätete Aufnahme finden.

Leipzig, den 31. März 1868. H. Kolbe.

isobuttersäure eine Oxysäure darzustellen, welche in ihren Eigenschaften mit der Dimethoxalsäure übereinstimmt (Zeitschr. f. Chem. 1866, 502).

Ferner wies ich ebendaselbst auf die Möglichkeit der Identität der Dimethoxalsäure mit Acetonsäure hin. Für diese Annahme spricht insbesondere die Bildungsweise der Acetonsäure aus Aceton und Blausäure. Indessen waren beide Säuren bislang zu wenig untersucht, um mit den vorliegenden Angaben die vermuthete Identität begründen zu können. Städeler's Angaben über einige Eigenschaften der Acetonsäure scheinen sogar eher dafür zu sprechen, dafs beide Säuren verschieden sind.

Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, habe ich mir Acetonsäure nach dem von Städeler beschriebenen (diese Annalen CXI, 320), jedoch etwas abgeänderten Verfahren dargestellt.

Eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure wurde nach dreiwöchentlichem Stehen drei Tage lang mit aufsteigendem Kühler gekocht und nachher im Wasserbade abgedampft, bis der Acetongeruch verschwunden war. Die wässerige Flüssigkeit wurde hernach mehrmals mit Aether extrahirt. Dieser Auszug giebt nach Verdampfen des Aethers eine stark saure, gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche aus einer wässerigen Lösung von Ameisensäure, Acetonsäure, Salzsäure und etwas Blausäure besteht.

Um den gröfsten Theil der Ameisensäure wegzutreiben, habe ich das Ganze noch weiter abgedampft, nachher mit einer grofsen Quantität Wasser versetzt und kochend mit kohlensaurem Zink neutralisirt. Aus der heifs filtrirten Lösung der Zinksalze scheidet sich beim Abdampfen zuerst das schwerlösliche acetonsaure Zink ab, welches auf einem Filter gesammelt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde. — Um daraus die freie Säure zu gewinnen, wurde das Salz

mit heifsem Wasser übergossen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die wässerige Lösung der Säure erstarrte nach längerem Stehen unter dem Exsiccator zu einem aus ziemlich langen zarten Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Aus diesem möglichst getrocknetem rohen Product wurde die Acetonsäure durch Sublimation vollkommen rein erhalten.

Die Acetonsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; sie krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen Nadeln; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung bilden sich characteristisch sternförmig gruppirte kleine Nadeln. Die Krystalle ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, womit sich ihr Schmelzpunkt ändert und was auch auf die Leichtigkeit ihrer Sublimation wesentlich influirt.

Nach Städeler ist die Acetonsäure nicht sublimirbar. Er sagt darüber Folgendes :

„Erhitzt man die Acetonsäure im Glasrohr, so schmilzt sie zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, die sich an der Glaswand in die Höhe zieht, ohne eigentlich zu sublimiren. Beim Erkalten erstarren die Tropfen krystallinisch und scheinen aus unveränderter Acetonsäure zu bestehen.“

Im Widerspruch mit diesen die Identität der Acetonsäure mit der Oxyisobuttersäure bislang in Zweifel stellenden Angaben habe ich Folgendes gefunden. Die Acetonsäure beginnt schon bei circa 50° C. zu sublimiren und bildet zolllange weifse, ziemlich harte Krystallnadeln. Weit über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt zieht sich die geschmolzene Säure an den Wänden des Gefäfses hinauf, ohne zu sublimiren, und erstarrt wieder beim Erkalten krystallinisch. Die Sublimation geschieht überhaupt nur dann, wenn die Säure rein und vollständig trocken ist. Die sublimirte Säure schmilzt bei 79° C. und erstarrt bei circa 75° C. Angezogene Feuchtigkeit erniedrigt den Schmelzpunkt.

Diese Eigenschaften der Acetonsäure stimmen also mit denen der Oxyisobuttersäure vollständig überein.

Die Eigenschaft, sich so leicht zu verflüchtigen, ist wahrscheinlich die Ursache, weshalb, wie ich erfahren habe, es vielen Chemikern nicht gelungen ist, die Acetonsäure nach Städeler's Vorschrift zu erhalten. Denn beim Abdampfen der rohen Säurelösung bis zur Trockne verflüchtigt sich auch die Acetonsäure. Wird die Lösung nicht vollständig zur Trockne verdampft, so enthält dieselbe, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, noch Acetonsäure.

Um mich noch weiter der Identität der Acetonsäure und der Oxyisobuttersäure zu vergewissern, stellte ich das Zinksalz der letzteren dar, und fand, dafs auch dieses mit dem acetonsauren Zink ganz übereinstimmt. Beide Salze sind in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heifsem Wasser löslich, woraus sie sich beim Erkalten oder Verdampfen in mikroscopischen sechsseitigen Blättchen mit gleichem Gehalt an Krystallwasser abscheiden, welches sie bei 100° C. verlieren.

0,3605 Grm. oxyisobuttersaures Zink gaben, auf 100° C. erhitzt, 0,041 Wasser, beim Erhitzen auf 140° bis 150° C. nur noch 0,001 Wasser aus, was 11,65 pC. Wasser entspricht.

0,425 Grm. acetonsaures Zink verloren bei 100° C. 0,0475 Wasser, bei 150° C. nichts mehr. Hieraus berechnet sich ebenfalls der Wassergehalt zu 11,8 pC. — Für H_2O berechnet sich ein Procentgehalt von 11,74 Wasser.

0,355 Grm. acetonsaures Zink bei 150° C. getrocknet gaben 0,1088 Zinkoxyd, entsprechend 24,59 pC. Zink. Das entwässerte acetonsaure Zink enthält 24,04 pC. Zink.

Obige Thatsachen lassen über die Identität der Acetonsäure mit der Dimethoxalsäure und der normalen Oxyisobuttersäure keinen Zweifel. Ihre Bildung läfst sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + HCy = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\Cy\end{matrix}\right\}COH$$

Aceton.

Es ist demzufolge zu Anfang der Einwirkung von Blausäure auf Aceton eine Vertretung eines Aequivalents Sauerstoff im Carbonyl (CO) durch Cyan, der Wasserstoff aber, indem er sich mit der zweiten in Freiheit gesetzten Affinitätseinheit des Sauerstoffs verbindet, bleibt mit demselben Kohlenstoffatom in Form von Hydroxyl in Verbindung. Mit anderen Worten ist in dieser Reaction eine doppelte Zersetzung zwischen einzelnen Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs und Sauerstoffs von einer Seite und den entsprechenden monoaffinen Atomen von der anderen Seite entstanden. — Das gebildete Product ist nichts anderes als Pseudopropylalkohol, in welchem der letzte, an dem mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatom anliegende Wasserstoff durch Cyan vertreten ist. Die Reaction ist in diesem Falle ganz analog der Entstehungsweise des Pseudopropylalkohols aus Aceton und Wasserstoff :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + 2\,H = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}COH$$

Aceton — Pseudopropylalkohol.

Dieser Cyanalkohol verwandelt sich bei Einwirkung von Salzsäure, ähnlich anderen analogen Cyanverbindungen, in die entsprechende Säure und Ammoniak :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}COHCy + 2\,H_2O + HCl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}COHCOOH + NH_4Cl$$

Oxyisobuttersäure.

Ich habe oben die jetzt benannte Oxyisobuttersäure *normale* genannt, weil sie vollständig der normalen Bildungsweise der Oxysäuren durch Vertretung des Wasserstoffs durch Hydroxyl im Radical einatomiger Säuren entspricht. Um meine Anschauungsweise darüber klar zu machen, mufs

ich mich zur Frage wenden, welchen gegenseitigen Einflufs die Elementaratome, die ein Molecul bilden, auf den chemischen Character eines jeden von ihnen ausüben.

Allgemein gilt die Regel, dafs der chemische Character einer Substanz bedingt wird durch die Qualität und Quantität der Elemente und durch jene gegenseitige Wirkung der chemischen Affinität, welche sie in den betreffenden Verbindungen zusammenhalten. Es ist klar, dafs diese Wirkung verschieden sein mufs bei einer verschiedenen Gruppirung der Elemente; eine Folge davon ist die Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften der isomeren Körper. Lassen wir aber zuvörderst die Isomerie bei Seite, und sehen wir zu, auf welche Weise man sich den gegenseitigen Einflufs der Elementaratome im Molecul vorstellen kann.

Wenn irgend ein mehratomiges Element sich mit mehreren anderen Elementen vereinigt, so wird der Character der letzteren nicht allein bedingt durch ihre individuellen Eigenschaften, sondern dieser steht auch unter dem Einflufs desjenigen Elements, mit welchem sie verbunden sind. Seinerseits aber ist dieses Element auf ähnliche Weise von dem übrigen mit ihm verbundenen Elementen beeinflufst; und so resultiren unter diesem gegenseitigen Einflufs diejenigen Eigenschaften, welche der Verbindung in ihren Reactionen eigenthümlich sind. Wenn z. B. Kohlenstoff mit Chlor CCl_4 bildet, so besitzt das Chlor in dieser Verbindung andere Eigenschaften als in $SiCl_4$, weil es sich in beiden Fällen unter verschiedenen Einflüssen befindet. Diese Regel ist eine so natürliche Folge der Thatsachen, dafs weitere Erklärungen hier unnöthig sind. Gehen wir zu complicirter zusammengesetzten Körpern über, so kommen wir consequenter Weise zum Schlufs, dafs bei einer Verschiedenheit der mit Kohlenstoff verbundenen Elemente diese nicht nur allein auf Kohlenstoff, sondern auch auf einander einen Einflufs

ausüben. Wenn nur ein Theil der Kohlenstoffaffinitäten durch Chlor, der andere aber durch Sauerstoff gesättigt ist, wie z. B. in $COCl_2$, so ist der Character des Chlors nicht allein durch den Kohlenstoff, sondern auch durch den Sauerstoff bedingt, obgleich dieser letztere nicht mit ihm in unmittelbarer Verbindung ist. Die Veränderung, welche Sauerstoff in dem Character des Chlors hervorbringt, wird verständlich, wenn wir die Eigenschaften von CCl_4 und $COCl_2$ vergleichen. Auf gleiche Weise ist im Methylalkohol CH_3OH der Wasserstoff im Hydroxyl nicht allein characterisirt durch das unmittelbar mit ihm verbundene Sauerstoffatom, sondern auch durch den Kohlenstoff und Wasserstoff des Methyls, weil beim Ersetzen der zwei Wasserstoffatome in Methyl durch ein Atom Sauerstoff (bei Bildung von Ameisensäure) die Eigenschaft des Wasserstoffs im Hydroxyl sich bedeutend verändert. Es ist selbstverständlich, dafs je länger die Kette wird, welche eine Verbindung bildet, desto geringfügiger auch der gegenseitige Einflufs ihrer Glieder sich gestaltet, in dem Mafse, als sie sich von einander entfernen. Im Amylchlorür Cl CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 wirkt das Chlor am Stärksten auf das erste des mit ihm unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatoms und zweier dazu gehörigen Wasserstoffatome, und am Schwächsten auf das letzte Glied, das Methyl, womit es nur durch vier Kohlenstoffatome in Verbindung steht.

Nachdem wir diese allgemeinen Auffassungen vorausgeschickt haben, betrachten wir, wie in einigen einzelnen Fällen der gegenseitige Einflufs der Elemente zum Vorschein kommt. Nehmen wir fürs Erste den einfachsten Fall einer Vertretung, nämlich die stufenweise Substitution des Wasserstoffs durch Chlor im Aethylwasserstoff. Bei der in diesem Beispiel vorhandenen symmetrischen Vertheilung des Wasserstoffs bezüglich der zwei Kohlenstoffatome mufs beim Eintreten von Einem

Atom Chlor an die Stelle von Wasserstoff in allen Fällen Aethylchlorür entstehen :

$$CH_3CH_3 + 2\,Cl = CH_3CH_2Cl + HCl,$$

weil es offenbar einerlei ist, ob die Vertretung in dem einen oder dem anderen Methyl vor sich geht. Bei der Substitution eines zweiten Wasserstoffatoms durch Chlor können schon zwei verschiedene Fälle stattfinden : 1) entweder tritt das Chlor an Stelle eines der weiter entfernten Wasserstoffatome, welche weniger unter dem Einflufs des Chlors stehen :

$$CH_3CH_2Cl + 2\,Cl = CH_2ClCH_2Cl + HCl$$

und in diesem Falle mufs entweder Aethylenchlorid entstehen; oder es wird eins der zwei Wasserstoffatome vertreten, welche zu dem Chlor in näherer Beziehung stehen :

$$CH_3CH_2Cl + 2\,Cl = CH_3CHCl_2 + HCl,$$

das heifst, es mufs sich gechlortes Chloräthyl (Aethylidenchlorid) bilden. Der Versuch zeigt, dafs in der That bei der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl diese letztere Verbindung entsteht. Bei der Vertretung des folgenden Wasserstoffatoms entsteht das zweifach-gechlorte Chloräthyl CH_3CCl_3 u. s. w. Diese letztere Formel, welche schon längst von Kolbe angenommen ist (Lehrbuch I, 701), wird dadurch bestätigt, dafs diese Substanz sich analog dem zweifach-gechlorten Chlorbenzoyl $C_6H_5CCl_3$ mit Alkalien zersetzt, indem aus CH_3CCl_3 Essigsäure entsteht.

Zweites Beispiel. Bisher nahm man allgemein an, dafs das erste Product der Einwirkung von Chlor auf die einfachen Aether, die s. g. Monochloräther, folgende rationelle Formel habe : $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n}Cl\\C_nH_{2n}Cl\end{matrix}\right\}O$, was offenbar dem erst angeführten Beispiele widerspricht. Allein die Untersuchungen Lieben's (diese Annalen CXLI, 236) zeigen, dafs dem Monochloräthyläther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt. Weil

bei successiver Einwirkung des Zinkäthyls und Jodwasserstoffs äthylirtes Jodäthyl entsteht, welches dem secundären äthylomethylirtem Alkohol entspricht (Aethyl-Methyl-Carbinol), so mufs die Formel der chemischen Structur des gechlorten Aethyläthers folgende sein :

$$\left.\begin{matrix}CCl_2CH_3\\CH_2CH_3\end{matrix}\right\}O.$$

In den beiden oben angeführten Beispielen hat also das den Wasserstoff vertretende Chlor dem ihm benachbarten Wasserstoffatome die Fähigkeit ertheilt, leichter substituirt zu werden, als die übrigen Wasserstoffatome, welche in Folge des elementaren Zusammenhangs im Molecule von ihm weiter entfernt liegen und dadurch auch weniger beeinflufst sind. Diese Regel schliefst offenbar nicht die Möglichkeit der Bildung von Aethylenchlorid aus Chloräthyl aus, ähnlich wie bei verschiedenen physikalischen Bedingungen das Toluol bald Chlorbenzyl, bald Chlortoluol bilden kann.

Das Beispiel mit dem Aethyläther zeigt aufserdem, dafs, wie es scheint, auch andere Elemente eine ähnliche Rolle wie das Chlor spielen können, die ihm bezüglich ihres chemischen Characters nahe stehen. Im Aethyläther ist eine Affinitätseinheit des Kohlenstoffatoms durch eine Affinitätseinheit des zweiatomigen Sauerstoffs vertreten, und deshalb wahrscheinlich vertritt das Chlor das Wasserstoffatom, welches eben demselben Kohlenstoffatom angehört, und nur nach der Substitution dieses Wasserstoffs werden weiter die Wasserstoffatome des im Aethyl vorhandenen Methyls ersetzt.

Der Vergleich im Gang der Reaction beim Aether und Chloräthyl wird vielleicht noch klarer durch folgende analog geschriebene Formeln :

$$CH_3CH_2Cl + 4\,Cl = CH_3CCl_3 + 2\,HCl$$

$$\underset{\text{Aethyläther}}{CH_3CH_2OCH_2CH_3} + 4\,Cl = \underset{\text{Zweifach-gechlorter Aethyläther.}}{CH_3CCl_2OCH_2CH_3} + 2\,HCl$$

Der Einflufs, welchen der Sauerstoff auf benachbarte Wasserstoffatome ausübt, zeigt sich am Deutlichsten bei dem Uebergange der Normalalkohole in die entsprechenden Säuren. Hier werden stets diejenigen Wasserstoffatome substituirt, welche unmittelbar mit theilweise schon oxydirtem Kohlenstoff verbunden sind.

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3CH_2OH} + 2\,O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3COH} + H_2O$$

Analog dieser Reaction lassen auch die secundären Pseudoalkohole das letzte, unter dem nächsten Einflufs des Sauerstoffs befindliche Wasserstoffatom durch Sauerstoff umtauschen :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHOH + O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + H_2O.$$

Demnach kann man sich auch hier diejenige Abhängigkeit existiren denken, welche, wie wir gesehen haben, sehr wahrscheinlich zwischen den niedrigen und höheren Chlorsubstitutionsproducten bestehen.

Auch unter den fetten Säuren finden wir Fälle, welche die oben erörterte Anschauungsweise unterstützen. Bei Bildung der Brompropionsäure wird das Wasserstoffatom vertreten, welches sich unter dem nächsten Einflufs des oxydirten Kohlenstoffs (des Carbonyls) befindet :

$$\underset{\text{Brompropionsäure}}{CH_3CHBrCOOH} + H_2O = \underset{\text{Milchsäure.}}{CH_3CH(OH)COOH} + HBr$$

Ein ganz analoger Procefs findet sich wahrscheinlich bei der Buttersäure :

$$CH_3CH_2CH_2COOH + 2\,Br = CH_3CH_2CHBrCOOH + HBr.$$

Auf demselben *Normalwege* geschieht der Uebergang der Isobuttersäure in die entsprechende Monobromo- resp. Oxyisobuttersäure :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCOOH + Br_2 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CBrCOOH + HBr.$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CBrCOOH + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + HBr.$$

Bezüglich des Einflusses, welchen die Kohlenstoffatome auf die mittelbar mit ihm verbundenen Wasserstoffatome üben, ist es schwer, jetzt zu irgend welchem Schlusse zu gelangen, da allgemein die gesättigten Kohlenwasserstoffe sehr wenig untersucht und ihre Isomeren fast ganz unbekannt sind. Ein sehr interessantes Beispiel geben in dieser Beziehung die Untersuchungen Butlerow's über die Einwirkung des Chlors auf den Pseudobutylwasserstoff (Trimethylformen) :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH + 2\,Cl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CCl + HCl.$$

Pseudobutyl-wasserstoff — Pseudobutyl-chlorür

In diesem Falle kann man sich vorstellen, dafs die drei Kohlenstoffatome, welche mit je einer Affinität an drei Affinitäten des Kohlenstoffatoms des Formens gebunden sind, dem letzten Wasserstoff des Formens die Fähigkeit ertheilen, leicht durch Chlor vertreten zu werden.

Ich könnte noch mehr Beispiele zur Bestätigung der mitgetheilten Auseinandersetzungen anführen; allein ich beschränke mich fürs Erste auf diese wenigen. Sie sind genügend, um meine Gedanken zu erklären und zu zeigen, dafs sie eine directe Folge der Thatsachen, nicht aber blofs die Frucht theoretischer Speculationen sind. Es versteht sich von selbst, dafs für die Fälle, wo das Molécul aus vielen verschiedenen Elementaratomen besteht, ihr gegenseitiger Einflufs äufserst complicirt sein kann; aber die genauesten Untersuchungen in dieser Richtung werden wahrscheinlich zeigen, dafs sie stets einer und derselben Regel unterworfen sind. In dieser Richtung ist das Feld noch zu wenig bebaut, und die einzelnen Thatsachen, welche man hier und da findet, sind eigentlich das Resultat von Arbeiten, die mit einer ganz anderen Absicht unternommen worden sind. Indessen hat diese Frage nicht allein für den Begriff der

chemischen Umwandlungen der Körper eine sehr grofse Wichtigkeit, sondern auch überhaupt für das Verstehen des mechanischen Baues der Molecule.

Ich habe mir erlaubt, in allgemeinen Umrissen meine Ansichten über diesen Gegenstand darzulegen, obgleich unlängst von anderer Seite ganz entgegengesetzte Ansichten ausgesprochen sind, welche auch noch das Gewicht der Autorität für sich haben. Kekulé, indem er seine Theorie der aromatischen Verbindungen entwickelt, äufsert sich bezüglich dieses Gegenstandes folgendermafsen : „Wenn die sechs gleichwerthigen Wasserstoffatome des Benzols *nach und nach* durch Brom ersetzt werden, so tritt das erste eintretende Bromatom an irgend einen der sechs gleichwerthigen Orte. . . . . . Da nun die Atome innerhalb eines Moleculs ihre Anziehung auf eine gewisse Entfernung hin geltend machen (?), so ist es zunächst *einleuchtend*, dafs ein bestimmter Ort innerhalb eines Moleculs dann leicht von Brom wird eingenommen werden können, wenn die in einer gewissen Sphäre um ihn liegenden Atome eine überwiegende Anziehung zu Brom haben. In einem schon Brom enthaltenden Molecul sind alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden anderen Atome in Bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretende Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen, weil dort die Summe der noch wirksamen Anziehungen eine möglichst grofse ist u. s. w.“ (Lehrbuch II, S. 553).

Ich meine, dafs, wenn die angeführte Hypothese Kekulé's, welche offenbar auf den Ueberbleibseln der früheren electrochemischen Theorie basirt, richtig ist, so mufs sie nicht allein auf aromatische, sondern in demselben Mafse

auch auf alle anderen Verbindungen anwendbar sein, was übrigens durch die oben angeführten Thatsachen nicht bestätigt wird. Thatsachen, welche dieser Hypothese widersprechen, lassen sich auch unter aromatischen Verbindungen finden, aber ich berühre sie nicht, da ich erfahren habe, dafs von Prof. Baeyer bereits einige Bemerkungen über die obige Ansicht Kekulé's an die Redaction der Annalen eingesandt sind.

Nachdem das Obengesagte schon geschrieben war, habe ich den letzten Supplementband der Annalen bekommen, worin Herr Prof. Baeyer in seiner Abhandlung „über Condensation und Polymerie" denselben Gegenstand theilweise berührt hat. Die Anschauungen von Baeyer scheinen dieselben zu sein, wie die oben angeführten, jedoch mit dem Unterschied, dafs er nur über die gegenseitigen Einflüsse der Atome spricht, die mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Er ist der Meinung, dafs der Einflufs der Chlor- und Sauerstoffatome auf die Wasserstoffatome, „welche mit einem anderen Atom Kohlenstoff verbunden sind, sich noch nicht übersehen lassen." Die von mir angeführten Beispiele der Bromopropionsäure und der beiden Buttersäuren zeigen deutlich, dafs man über den Character dieser Wasserstoffatome fast eben so gut urtheilen kann, wie über die Wasserstoffatome, welche bei Uebergang eines Alkohols in die entsprechende Säure durch Sauerstoff substituirt werden.

Schliefslich will ich noch kurz darauf hinweisen, dafs die Bildung von Chlorobenzol $C_6H_5CHCl_2$ und Bichlorobenzoylchlorid $C_6H_5CCl_3$ aus Toluol bei Einwirkung von Chlor in keiner Weise mit der Kekulé'schen Theorie übereinstimmt. Wenn überhaupt bei substituirendem Eintritt von Haloïden oder zusammengesetzten Radicalen in aromatische

Kohlenwasserstoffe, welche ein Wasserstoffatom in der Nebenkette schon durch Chlor substituirt enthalten, der Wasserstoff des Benzolrestes ersetzt wird, so mufs man die Ursache davon nicht in der Polarität der Elemente suchen, sondern in der eigenthümlichen Structur des Benzols, welches so leicht seine Wasserstoffatome substituiren läfst.

Leipzig, 21. Mai 1867.

Ueber eine neue, von der Cyanwasserstoffsäure derivirte Base;

von *A. Gautier* *).

Behandelt man die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure mit absolutem Alkohol, so löst sich das Salz zuerst auf; aber nach kurzer Zeit, bei gewöhnlicher Temperatur und wenn der Alkohol nicht in Ueberschusse zugegen ist, tritt eine lebhafte Einwirkung ein, das Gemische erhitzt sich beträchtlich, und wenn man es in einem geschlossenen Kolben hat, so kann eine Explosion stattfinden. Um diefs zu vermeiden, setzt man der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung einen Ueberschufs von stark erkaltetem Alkohol zu, und nach dem Zuschmelzen des Kolbens läfst man das Gemische allmälig warm werden; eine kleine Menge Chlorammonium, welche sich in Folge der Anwesenheit von etwas Wasser immer bildet, zeigt an, dafs die Reaction vor sich geht; man führt die letztere dadurch zu Ende, dafs man den Kolben auf 100° erhitzt.

Unterwirft man, nach dem Abfiltriren des Chlorammoniums, die Flüssigkeit der Destillation, so geht zuerst eine

*) Compt. rend. LXV, 472.

unterhalb 20° siedende, als Aethylchlorür zu erkennende Flüssigkeit über, und dann eine bei 55° siedende, in Wasser unlösliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, welche durch Kali unter Bildung von ameisensaurem Salze zersetzt wird und also ameisensaures Aethyl ist. Die alkoholische Flüssigkeit läfst, nachdem die beiden eben genannten Verbindungen ihr entzogen sind, bei dem Verdampfen einen unterhalb 100° schmelzenden Rückstand, welcher, von etwas Chlorammonium mittelst absoluten Alkohols geschieden und dann gut im leeren Raume über Chlorcalcium getrocknet, kleine farblose körnige Krystalle giebt, welche mit folgendem Resultate analysirt wurden :

	Gefunden		Berechnet f.
	I.	II.	$\mathrm{CH_5N_2Cl}$
C	15,12	14,76	14,91
H	6,63	6,51	6,21
N	34,22	34,42	34,77
Cl	44,27	—	44,09
	100,24		99,98.

Diese Analysen zeigen, dafs die Verbindung sauerstofffrei ist. Sie führen zu der Formel $\mathrm{CH_5N_2Cl}$, welche der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Cyanammoniums, $\mathrm{CNH, NH_3, HCl}$, oder eines Isomeren entspricht. Diese Substanz bildet sich gemäfs folgender Gleichung :

$$2\,\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH}\\\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{CH_5N_2Cl} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

Chlorwasserstoffsäure-Verb. d. Cyanwasserstoffsäure. — Chlorwasserstoffs. Salz d. neuen Base. — Aethylchlorür — Ameisens. Aethyl.

Diese Verbindung ist eine farblose krystallinische Substanz, sehr löslich in Wasser, äufserst hygroscopisch, löslich in absolutem Alkohol. Sie schmilzt gegen 81°, verändert sich aber bei wiederholtem Schmelzen und wird dann zähe. Bei langem Erhitzen auf 100° zersetzt sie sich allmälig und

hinterläfst sie schliefslich einen Rückstand von Chlorammonium. Bei dieser Temperatur wird sie also zersetzt gemäfs der Gleichung :

$$CH_5N_2Cl = CNH + NH_4Cl.$$

Man kann indessen nicht behaupten, dafs der kohlenstoffhaltige Theil des Moleculs sich wirklich als Cyanwasserstoffsäure verflüchtige. Auf 200° etwa erhitzt bräunt sie sich, entwickelt sie unter anderen Producten auch Methylamin, und hinterläfst sie Chlorammonium.

Die Lösung der neuen Chlorwasserstoffsäure-Verbindung in Wasser verhält sich gegen Reagenspapier neutral, nimmt aber an der Luft allmälig saure Reaction an.

Es wurde versucht, die Base im freien Zustande mittelst Aetzkali abzuscheiden, aber dieses spaltet das Molecul derselben schon in der Kälte; es entwickelt sich Ammoniak, und wenn man nach Erhitzen des Gemisches das überschüssige Alkali mittelst Chlorwasserstoffsäure sättigt, dann mit absolutem Alkohol behandelt und diese Lösung eindampft, so erhält man ameisensaures Kali. Die Einwirkung des Kali's läfst sich also ausdrücken durch die Gleichung :

$$CH_5N_2Cl + H_2O + KHO = 2\,NH_3 + \left.\begin{matrix}CHO \\ H\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Es bildet sich keine Spur Cyankalium.

Man würde wohl ohne Zweifel das Hydrat der Base aus diesem chlorwasserstoffsauren Salze mittelst Silberoxyd erhalten; dieser Versuch ist indessen nicht angestellt worden. Man kann die Salze dieser Base durch doppelte Zersetzung mit löslichen Silbersalzen erhalten; es scheidet sich Chlorsilber aus und die Lösung enthält die entsprechenden Salze, welche im Allgemeinen schwierig krystallisirbar und sehr zerfliefslich sind, und durch die Wärme allmälig so wie das chlorwasserstoffsaure Salz zersetzt werden.

Das Platinchlorid-Doppelsalz dieser neuen Base wurde dargestellt. Auf Zusatz eines Ueberschusses von neutraler

Platinchloridlösung zu der wässerigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes entsteht, selbst in ziemlich concentrirter Flüssigkeit und beim Schütteln, kein Niederschlag. Dampft man aber bei 100° ein, so erhält man eine schöne Krystallisation von orangefarbenen Cubooctaëdern und Tetraëdern, welche in Wasser löslich, etwas löslich auch in Alkohol, unlöslich in Aether-Alkohol sind, wodurch man sie von dem überschüssigen Platinchlorid befreien kann. Dieses Doppelsalz ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

	Gefunden	Berechnet f. $2\,(\mathrm{CH_5N_2Cl}) + \mathrm{PtCl_4}$
Pt	39,87	39,40
N	10,80	11,20

Die kleinen Differenzen zwischen Versuch und Rechnung beruhen, wie ich mich überzeugt habe, darauf, dafs sich immer, unter dem Einflusse der Wärme, eine kleine Menge Chlorammonium bildet, dessen Platinchlorid-Doppelsalz die analysirte Verbindung verunreinigt.

Die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung, welche den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung ausmacht, ist identisch oder isomer mit dem Körper, welchen man durch Addition der Chlorwasserstoffsäure zum Cyanammonium erhalten würde. Dieses ist nämlich entweder durch die Formel $N(\mathrm{CNH_4})'''$ auszudrücken, welche der der Cyanwasserstoffsäure $N(\mathrm{CH})'''$ correspondirt, oder durch die, viel wahrscheinlichere Formel $N^{v}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH}''' \\ (\mathrm{NH_3})''\end{matrix}\right.$. In beiden Fällen mufs die Fünfatomigkeit des Stickstoffs dem Cyanammonium die Fähigkeit zustehen lassen, eine Chlorwasserstoffsäure-Verbindung zu bilden, welche zu formuliren wäre

nach d. ersten Hypothese	nach d. zweiten Hypothese
$N\left\{\begin{matrix}(\mathrm{CNH_4})''' \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH} \\ \mathrm{NH_4} \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$

Die Leichtigkeit, mit welcher die von mir erhaltene Verbindung, schon unterhalb 100°, zu Chlorammonium und NCH

spaltet, und die Umwandlung derselben durch Kali zu Ammoniak und Ameisensäure lassen mich für sie der letzteren Formel den Vorzug geben. Es bleibt jetzt dem Versuche die Entscheidung darüber vorbehalten, ob das Cyanammonium bei Einwirkung von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure diese Verbindung hervorbringen kann.

Diese Verbindung leitet sich von Einem Molecul Ammoniak ab. Sie ist die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure, in welcher H durch sein Aequivalent NH_4 ersetzt ist. Ebenso, wie man für die Einwirkung der Wärme hat :

$$N\begin{cases}ЄH\\H\\Cl\end{cases} = NЄH + HCl,$$

hat man auch :

$$N\begin{cases}ЄH\\NH_4\\Cl\end{cases} = NЄH + NH_4Cl.$$

Unter den zahlreichen Polyaminen mit zweiatomigen Radicalen, welche Hofmann beschrieben hat, zeigt keines die Neigung, durch die Wärme zu zwei oder mehreren, weniger Stickstoff enthaltenden Aminen gespalten zu werden; im Gegensatze hierzu lassen sich die von Einem Molecul Ammoniak sich ableitenden Verbindungen, welche 2 Atome Stickstoff enthalten, daran erkennen, dafs sie leicht, bei Einwirkung der Wärme und von Säuren, sich zu zwei Körpern spalten, deren einer mindestens nur 1 At. Stickstoff enthält, und dafs sie nur eine Mono-Chlorwasserstoffsäure-Verbindung geben; der Art sind der Harnstoff $N\begin{cases}ЄΘ\\NH_4\end{cases}$ und die von Gerhardt entdeckten Diazotüre mit einatomigen Radicalen (Diazotür von Sulfophenyl, Cumyl, Silber und Wasserstoff; Diazotür von Sulfophenyl, Benzoyl, Silber und Wasserstoff, u. s. w.), welche sich zu Ammoniak und Monaminen spalten.

Die hier besprochene Chlorwasserstoffsäure-Verbindung ist das erste Glied einer homologen Reihe, von welcher man noch ein Glied kennt : dasjenige, in welchem das Radical $(CH)'''$ durch Vinyl $(C_2H_3)'''$ ersetzt ist. Es ist durch Strecker *) entdeckt worden. Erhitzt man die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Acetamids in geschlossener Röhre auf 200°, so hat man die Gleichung :

$$\underset{\text{Acetamid}}{2\,C_2H_5NO} + HCl = \underset{\text{homologes Glied}}{C_2H_7N_2Cl} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}.$$

Er bezeichnete die von ihm erhaltene Verbindung als *chlorwasserstoffsaures Acediamin*. Diese Verbindung hat alle die Eigenschaften der von mir erhaltenen. Wahrscheinlich wird man die ganze Reihe dieser Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen erhalten, entweder durch die Einwirkung von absolutem Alkohol in der Wärme auf die Chlorwasserstoffsäure- oder Bromwasserstoffsäure-Verbindungen der den Alkoholen entsprechenden Nitrile, oder durch trockene Destillation der Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen der höheren Amide.

Diese Untersuchung ist in Wurtz Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber Conchinin;

von *O. Hesse.*

Mit Conchinin bezeichne ich eine Chinabase, welche mit Chlor und Ammoniak dieselbe grüne Färbung giebt wie das Chinin, auch mit demselben isomer ist, sich aber im Uebrigen dem Cinchonin nähert. Da ferner das natürliche Vorkommen

*) Diese Annalen CIII, 328.

dieser Base auf eine nahe Beziehung derselben zum Cinchonin hinweist, so hielt ich es für passend, für dieses schon Pitayin, Chinidin, β-Chinidin, β-Chinin, *B*-Chinin, krystallisirtes Chinoïdin und Cinchotin genannte Alkaloïd obige Bezeichnung zu wählen, welche durch Versetzen der beiden ersten Vocale in dem Worte „Cinchonin" erhalten wurde.

Das Conchinin lenkt gleich wie das Cinchonin die Polarisationsebene nach rechts ab. Es bildet mit Rechtsweinsäure ein leicht lösliches neutrales Salz, das durch verdünnte Seignettesalzlösung nicht gefällt wird, ganz so wie das Cinchonin, während die linksdrehenden Basen, das Chinin und Chinidin *), mit derselben Säure schwerlösliche neutrale Salze bilden, die unlöslich in verdünnter Seignettesalzlösung sind. Aus einer neutralen Salzlösung dieser vier Alkaloïde werden somit durch verdünnte Seignettesalzlösung die linksdrehenden Alkaloïde gefällt, während die rechtsdrehenden Basen in Lösung bleiben. Vermischt man ferner die verdünnte Lösung der letzteren Basen mit Jodkaliumsolution, so wird nur das Conchinin abgeschieden.

Andere Basen als die genannten finden sich nicht in den sogenannten Fabrikrinden vor; es wäre denn, dafs die Rinde beim Einsammeln, Transport u. s. w. Schaden gelitten hätte, in welchem Falle die amorphen Modificationen dieser Basen auftreten.

Das Conchinin trifft man in jeder Fabrikrinde an, ganz besonders aber in den Pitoyarinden, die es bis zu 1,6 pC. enthalten. Aufserdem finden wir es in erheblicher Menge in dem Chinoïdin, in welches es zufolge seiner chemischen Eigenschaften gelangt. Diese letztere Substanz ist es nun auch, welche als das beste Material zur Conchininbereitung empfohlen werden kann, da es gewissermafsen concentrirtes

---

*) Diese Annalen CXXXV, 325 u. 333.

Conchinin in jedem Falle mehr von dieser Base enthält, als die in dieser Beziehung beste Rinde.

Die Gewinnung der Base aus dem Chinoïdin ist leicht. Man schüttelt nämlich das gepulverte Chinoïdin mit der achtfachen Menge Aether, giefst nach dem Absetzen des Pulvers den Aether ab und wiederholt diese Operation nach Bedarf, filtrirt dann die gesammte Aethermenge, destillirt den Aether ab und löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure. Die in der Wärme genau mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird mit Seignettesalzlösung vermischt, bis kein krystallinischer Niederschlag mehr entsteht, dieser aus Chinin- und Chinidintartrat bestehende Niederschlag mit verdünnter Seignettesalzlösung ausgewaschen, das Filtrat mit Thierkohle behandelt und die erwärmte und verdünnte Lösung mit der genügenden Menge Jodkaliumsolution vermischt, worauf beim Erkalten der Lösung milchige Trübung derselben, bald jedoch die Abscheidung eines krystallinischen Pulvers, des Conchininjodates, erfolgt. Die Ausfällung mit Jodkalium darf nicht in concentrirter Lösung stattfinden, da sich sonst eine harzige Masse ausscheiden würde, welche die ferneren Operationen wesentlich erschwert.

Nachdem eine namhafte Ausscheidung von jodwasserstoffsaurem Conchinin nicht mehr statthat, sammelt man den Niederschlag, wascht ihn mit Wasser aus und scheidet daraus mittelst Ammoniak das Alkaloïd ab, welches man an verdünnte Essigsäure überführt. Die neutralisirte Lösung entfärbt man nun mit Thierkohle, schlägt mit Ammoniak die Base nieder, die man schliefslich durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol reinigt.

Das Conchinin scheidet sich aus heifsem Alkohol beim Erkalten in grofsen vierseitigen glänzenden Prismen ab, welche an trockener Luft sehr leicht verwittern. Wird seine alkoholische Lösung abgedampft, so bleibt bei einer gewissen

Concentration eine übersättigte Lösung, die tagelang in diesem Zustande bleibt, aber bei der geringsten Berührung bald zu einem Magma äufserst dünner, leicht verwitternder Krystallnadeln erstarrt. Dieselben Krystalle werden erhalten, wenn man die heifse alkoholische Lösung mit vielem heifsem Wasser vermischt. Aus Aether krystallisirt das Conchinin in Prismen. Auch aus kochendem Wasser läfst sich das Conchinin, wenn auch ziemlich schwierig, umkrystallisiren. Ich erwähne dieses Umstandes, da vor langer Zeit Peretti aus einer Pitoyarinde eine Base abschied, die ebenfalls aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden konnte, bekanntlich aber weder Chinin noch Cinchonin diese Eigenschaft besitzen, und Chinidin, das bei einiger Uebung aus Wasser in Krystallen erhalten werden kann, nicht in den echten Pitoyarinden vorkommt. Ich halte daher das Pitayin für Conchinin, das aber, wie aus den weiteren Angaben Peretti's folgt, noch mit anderen Substanzen gemengt war.

Ein Theil Conchinin bedarf zu seiner Lösung bei 15° C. 2000 Theile Wasser, bei 10° C. 35 Theile und bei 20° C. 22 Theile Aether, so wie bei 20° C. 26 Theile 80 pC. Alkohol. Es ist also etwas schwerer löslich in Alkohol als das Chinidin und steht bezüglich seiner Löslichkeit in Aether zwischen dem Chinin und Chinidin, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist :

	Chinin	Conchinin	Chinidin	Cinchonin
Ein Theil erfordert Theile Aether zur Lösung	1 bei 10°	35 bei 10°	—	378 bei 16° (Schwabe)
	2 „ 6°	22 „ 20°	76,4 bei 20°	371 „ 20°

Auch in Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff löst sich das Conchinin, wenn gleich in geringer Menge.

Das Conchinin schmilzt bei 168° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, höher erhitzt verkohlt, aber kein Sublimat giebt wie Peretti's Pitayin.

Mit Chlor und Ammoniak giebt seine alkoholische Lösung eine eben so intensiv grüne Färbung wie das Chinin; auch besitzen die sauren wässerigen Lösungen, besonders wenn verdünnt, blaue Fluorescenz.

Wird seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure einige Stunden in einem verschlossenen Gefäfs auf 100° erhitzt, so geht es in die amorphe Modification über, welche mit HJ ein leichtlösliches, nicht krystallisirbares Salz bildet. Aufserdem bildet sich ein gelber Farbstoff, den man häufig in den Chinarinden antrifft.

Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Base entspricht der bis jetzt dafür aufgestellten Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$.

Es gaben 0,2565 Grm. Substanz 0,695 CO_2 und 0,174 HO oder 73,93 pC. C und 7,50 pC. H (berechnet C = 74,07 und H = 7,40 pC.).

Mit Wasser scheint das Conchinin mehrere Hydrate zu bilden. Wird nämlich die verdünnte wässerige Lösung des Chlorhydrats oder Sulfats mit Ammoniak gefällt, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der sich bald in kleine wohl ausgebildete Krystalle umsetzt, welche aufserordentlich leicht verwittern und in unverwitterter Form noch unter 100° schmelzen.

Dagegen schmelzen die aus Weingeist erhaltenen Krystalle noch nicht bei 120°, sondern verlieren bei dieser Temperatur nur ihr Krystallwasser, wofür folgende Zahlen gefunden wurden :

I.	0,7065 Grm.	gaben	0,0885 HO.
II.	0,6740 „	„	0,0840 „
III.	0,5240 „	„	0,0635 „
IV.	1,4150 „	„	0,1720 „
V.	1,2890 „	„	0,1565 „

	$C_{40}H_{24}N_2O_4 + 5HO$	Versuch I.	II.	III.	IV.	V.
5 HO	12,19	12,52	12,46	12,14	12,15	12,14

An trockener Luft verlieren diese Krystalle sehr leicht Wasser und zerfallen entweder zu einem weifsen Pulver, wenn die Krystalle sehr dünn waren, oder werden, wenn gröfser, nur opak. In beiden Fällen beträgt der Wasserverlust etwa 1 HO, so dafs wir noch ein anderes Hydrat $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 4\,HO$ für das Conchinin annehmen müssen.

Säuren bilden mit dem Conchinin meist gut krystallisirende Verbindungen, welche den entsprechenden Cinchoninsalzen näher stehen als den Chininsalzen.

Neutrales salzsaures Conchinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4, HCl + 2\,HO$, wird in langen asbestartigen Prismen erhalten, die sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser, kaum in Aether lösen. Bei 10° C. lösen 62,5 Theile Wasser einen Theil Conchininchlorhydrat. Es ist demnach dieses Salz unter den entsprechenden Salzen der übrigen Chinaalkaloïde dasjenige, welches sich am Schwersten in kaltem Wasser löst.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel, die van Heijningen dafür fand. Es gaben nämlich :

0,414 Grm. lufttrockenes Salz 0,0195 HO und 0,154 AgCl.

	$C_{40}H_{24}N_2O_4, HCl + 2\,HO$	Versuch
2 HO	4,76	4,71
Cl	9,37	9,20.

Platinsalz. — Die verdünnte wässerige Lösung des Chlorhydrats, mit HCl angesäuert, giebt mit Platinsolution vermischt einen schön eigelben Niederschlag, der in Säuren und Wasser fast unlöslich ist und im Exsiccator getrocknet aus $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2\,HCl + 2\,PtCl_2 + 2\,HO$ besteht :

0,4665 Grm. Substanz gaben bei 130° 0,0105 HO.

0,3275 „ „ „ „ „ 0,0072 „

Berechnet 2,38 pC., gefunden 2,25 und 2,19 pC. HO.

Das bei 130° getrocknete Salz hinterliefs beim Verbrennen folgende Mengen Platin :

I. 0,456 Grm. Substanz 0,1215.

II. 0,3203 „ „ 0,0863.

		Versuch	
	$C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HCl + 2 $PtCl_2$	I.	II.
2 Pt	26,80	26,64	26,94.

Neutrales jodwasserstoffsaures Conchinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HJ. — Die verdünnte wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt in der Wärme mit verdünnter Jodkaliumlösung vermischt grofse farblose, aus Prismen zusammengesetzte Krystallblätter; wird dagegen die concentrirte Lösung eines Conchininsalzes, etwa die gesättigte wässerige Lösung des Sulfats, mit KJ versetzt, so scheidet sich das Jodat als ein weifses krystallinisches Pulver ab, das aus kurzen Prismen besteht. Das Salz löst sich schwer in Alkohol, kochendem Wasser und besonders in kaltem Wasser. Bei 10° C. erfordert nämlich 1 Theil Salz 1270 Theile, nach de Vry bei 15° C. 1250 Theile Wasser zur Lösung. Es enthält kein Krystallwasser.

0,340 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1775 AgJ = 28,21 pC. J (berechnet 28,09 pC.).

Saures jodwasserstoffsaures Conchinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HJ + 6 HO. — Das Bijodat wurde von de Vry als ein gelbliches Salz erhalten, das sich in 90 Theilen Wasser löst. Nach van der Burg krystallisirt aus den sauren Conchininsalzlösungen auf Zusatz von Jodkalium nach einiger Zeit das Bijodat in gelb- oder hellroth gefärbten mikroscopischen Krystallbündeln. Ich habe dieses Salz immer in schönen grofsen goldglänzenden Prismen erhalten, wenn ich die angesäuerte erwärmte Lösung des Bisulfats mit Jodkalium vermischte. Diese Krystalle lösen sich ziemlich leicht in Alkohol und heifsem Wasser, schmelzen nicht bei 120°, wie die Krystalle des Chininbijodats; doch werden sie bei dieser Temperatur braungelb, an feuchter Luft aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder hellgelb. Dieser Farbenwechsel beruht auf der Abgabe resp. Aufnahme von Wasser.

a. Analyse des lufttrockenen Salzes :

0,4315 Grm. Substanz gaben bei 120° C. 0,0365 HO, ferner 0,3175 AgJ.

0,411 Grm. Substanz gaben bei 120° 0,0335 HO ab.

	$C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HJ + 6 HO	Versuche
6 HO	8,51	8,45 u. 8,15
2 J	40,06	39,76.

b. Analyse des bei 120° getrockneten Salzes :

0,704 Grm. Substanz gaben 0,572 AgJ.

	$C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HJ	Versuch
2 J	43,77	43,91.

Salpetersaures Conchinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, NHO_6, scheidet sich aus Wasser in kurzen dicken Prismen ab, die wasserfrei sind und sich bei 15° C. in 85 Theilen Wasser lösen. Wenn seine wässerige Lösung zu schnell abgedampft wird, so scheidet es sich erst ölig ab und schliefslich bleibt ein farbloser Firnifs als Rückstand.

0,672 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 0,564 Conchinin.

	$C_{40}H_{24}N_2O_4$, NHO_6	Versuch
Conchinin	83,72	83,92.

Nneutrales schwefelsaures Conchinin, 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8$ + 4 HO, bildet zarte weifse Prismen, die an trockener Luft nicht verwittern, sich feucht am Lichte nicht grün färben und sich leicht in Alkohol und Wasser, kaum in Aether lösen. Von Wasser sind bei 10° C. 108 Theile erforderlich, um einen Theil des Salzes zu lösen. Nach Kerner löst sich ein Theil Salz (β Chinidinsulfat) bei 15° C. in 98 bis 110 Theilen Wasser, nach Schwarzer (das käufliche B Chininsulfat) bei 16° C. in nur 88 Theilen.

Bei der Analyse wurden erhalten von :

0,453 Grm. Salz bei 120° 0,0225 HO, ferner 0,134 Baryumsulfat.

0,6675 Grm. Salz bei derselben Temperatur 0,0305 HO.

$2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ S_2H_2O_8 + 4\,HO$		Versuche	
$4\,HO$	4,60	4,96	4,57
S_2O_6	10,23	10,15.	

Ich habe früher *) behauptet, dafs das β Chininsulfat van Heijningen's Chinidinsulfat gewesen sei. Seitdem habe ich das Conchininsulfat dargestellt und mit obigem Resultat analysirt, und bin so zu der Ueberzeugung gelangt, dafs v. Heijningen's β Chinin ein Gemenge von Conchinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, und Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, das β Chininsulfat ziemlich reines Chinidinsulfat gewesen ist. Es ergiebt sich dieses schon aus der Vergleichung der procentischen Zusammensetzung betreffender Salze :

	Conchininsulfat	Chinidinsulfat	β Chininsulfat
HO	4,60	13,13	12,84
S_2O_6	10,23	9,73	9,58.

Das Chinidinsulfat ist allerdings für sich etwas leichter löslich in Wasser als das Conchininsulfat; hat man aber ein Gemenge beider, so besteht die erste Krystallisation nur aus Chinidinsulfat, weil dieses durch das andere Sulfat gewissermafsen ausgesalzt wird **).

Das Conchininsulfat wird seit einiger Zeit in gröfserer Menge und ziemlich reiner Form von einer Firma unter dem Namen B Chininsulfat in den Handel gebracht, und da dasselbe billiger ist als das Chininsulfat, so ist leicht eine Verfälschung des letzteren mit Conchinin resp. B Chinin denkbar,

---

*) Diese Annalen CXXXV, 340.

**) Van Heijningen hat angeblich noch eine zweite Modification des Chinins, das γ Chinin, dargestellt, das, wie auch de Vry bemerkt, ebenfalls nicht existirt. Wahrscheinlich war dieses γ Chinin ein Gemenge von Conchinin mit vorwiegend Chinidin und das Sulfat ein Gemenge von Conchininsulfat und dem in diesen Annalen CXXXV, 339 beschriebenen wasserfreien Chinidinsulfat.

dessen therapeutischer Werth nicht viel höher sein dürfte als der des Cinchonins.

Zur Nachweisung einer solchen Verfälschung giebt es nun verschiedene Wege. Nach Koch genügt es, das verdächtige Präparat trockener Luft und feucht dem Sonnenlicht auszusetzen; nimmt das Salz eine grünliche Farbe an oder verwittert es nicht vollständig, so soll Conchininsulfat dadurch angedeutet sein. Diese Reactionen sind jedoch im hohen Grade trüglich, denn einmal bildet das Chininsulfat ebenfalls ein Hydrat *), das nicht verwittert, und ein andermal zeigt nur das unreine Conchininsulfat die Eigenschaft, sich am Lichte grün zu färben.

Mann benutzt zur Nachweisung des Conchinins im Chinin und Chinidin das ungleiche Verhalten ihrer Sulfate zu einer mäfsig gesättigten Seignettesalzlösung, eine Methode, die zwar nach van der Burg durchaus verwerflich sei, aber in dem Vorhergehenden ihre volle Würdigung findet.

Nach Kerner liefert ein mit Conchinin vermischtes Chininsulfat eine Lösung, die mit der für Chinin zulässigen Menge Ammoniak versetzt einen bleibenden Niederschlag giebt. Schwarzer genügt diese vortreffliche Methode nicht; seine Versuche haben ihn schliefslich zu der folgenden unpractischen Methode geführt, wonach man einige Gramme des Salzes mit 20 CC. Wasser bei einer Temperatur von 15 bis 17° ½ Stunde lang zu digeriren hat; dann wird die Flüssigkeit abfiltrirt und 1 CC. derselben mit eben so viel frisch bereitetem Chlorwasser versetzt, dann 3 bis 4 Tropfen einer wässerigen Lösung von Ferridcyankalium (von einer Concentration von 1 auf 12 Gewichtstheile Wasser) hinzugefügt und schliefslich mit 1 bis 2 Tropfen Ammoniak ver-

---

*) Diese Annalen CXIX, 364.

setzt, wodurch bei Chinin, das ein und mehr Procent Conchinin enthält, ein rothbrauner Niederschlag entsteht, während die Lösung eine intensiv rothe Färbung annimmt.

Saures Conchininsulfat, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8$ + 8 HO, wurde durch Auflösen des Monosulfats in der gleichen äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure erhalten und diese Lösung bei gelinder Temperatur zur Krystallisation gebracht. Das Salz bildet lange asbestartige farblose Prismen, welche sich bei 10° C. in 8,7 Theilen Wasser lösen.

0,418 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 120° C. 0,0595 HO ab, ferner 0,1965 $S_2Ba_2O_8$.

	berechnet	gefunden
S_2O_6	16,19	16,33
8 HO	14,57	14,40.

Unterschwefligsaures Conchinin, 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_4H_2O_6$ + 4 HO, wurde durch Wechselzersetzung von Conchininchlorhydrat und unterschwefligsaurem Natron erhalten. Es bildet kurze glasglänzende Prismen, welche sich bei 10° C. in 415 Theilen Wasser lösen.

0,456 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,020 Wasser, ferner 0,369 Alkaloïd.

	2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_4H_2O_6$ + 4 HO	Versuch
4 HO	4,51	4,38
2 Conchinin	81,20	80,92.

Saures phosphorsaures Conchinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, PH_3O_8, wird erhalten, wenn man die Base in der Wärme genau mit Phosphorsäure neutralisirt, worauf beim Erkalten das saure Salz in kurzen vierseitigen, von Domen begrenzten Prismen anschiefst, die kein Krystallwasser enthalten und sich bei 10° C. in 131 Theilen Wasser lösen. Auch in Weingeist löst sich dieses Salz ziemlich schwer. Seine Lösungen röthen blaues Lackmuspapier.

0,717 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,548 Alkaloïd.

	$C_{40}H_{24}N_2O_4$, PH_3O_8	Versuch
Conchinin	76,77	76,48.

Neutrales Conchinintartrat, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4, C_8H_6O_{12} + 2\,HO$, bildet weifse seideglänzende Prismen, die sich bei 15° C. in 38,8 Theilen Wasser lösen.

0,294 Grm. lufttrockener Jubstanz gaben bei 120° C. 0,0075 HO.

0,4965 Grm. Substanz gaben bei 120° C. 0,012 HO.

0,617 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben ferner 0,4985 Alkaloïd.

	$2\,C_{40}H_{24}N_2O_4, C_8H_6O_{12} + 2\,HO$	Versuche
2 HO	2,20	2,55 u. 2,41.
	$2\,C_{40}H_{24}N_2O_4, C_8H_6O_{12}$	
2 Conchinin	81,20	80,79.

Conchininbitartrat, $C_{40}H_{24}N_2O_4, C_8H_6O_{12} + 6\,HO$, wird durch Behandlung von neutralem Tartrat mit dem gleichen Aequivalent Weinsäure erhalten. Das wiederholt aus heifsem Wasser umkrystallisirte Salz bildet kurze perlmutterglänzende Prismen, die bei etwa 100° zu einer gelblichen Masse schmelzen und sich bei 10° C. in 400 Theilen Wasser lösen.

Bei der Analyse der lufttrockenen Substanz wurden folgende Daten erhalten :

0,3705 Grm. gaben bei 100° C. 0,0385 HO.

0,623 „ „ „ „ „ 0,0665 „

0,716 „ „ 0,441 Conchinin.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4, C_8H_6O_{12} + 6\,HO$, welche

	verlangt	gefunden
Conchinin	61,74	61,59
6.HO	10,28	10,39 u. 10,67.

Weinsaures Conchinin-Antimonoxyd wurde zuerst von Stenhouse beschrieben, welcher es durch Kochen des feinzertheilten Conchinins mit Brechweinsteinlösung erhielt*).

*) Brechweinsteinlösung wirkt äufserst langsam auf grofse Krystalle des Conchinins, weil die Berührung beider Substanzen eine geringe ist, und diefs ist der Grund, warum sich mir früher Pasteur's Chinidin nicht in Brechweinsteinlösung auflöste (diese Annalen CXXXV, 333).

Weit vortheilhafter stellt man aber diese schöne Verbindung dar, wenn man in der Wärme ein beliebiges leicht lösliches neutrales Salz in wässeriger Lösung mit Brechweinsteinlösung vermischt, worauf beim Erkalten anfänglich milchige Trübung, später Abscheidung langer seideglänzender Krystallnadeln erfolgt. Dieselben lösen sich bei 20° C. in 540 Theilen Wasser und enthalten 8 Aeq. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Es wurde nämlich gefunden :

1,1 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,115 Wasser ab.

	$C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_8H_5Sb_2O_{14}$ + 8 HO	Versuch
8 HO	10,50	10,45.

Bernsteinsaures Conchinin, 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_8H_6O_8$ + 4 HO, wird durch Neutralisation von Bernsteinsäurelösung mit Conchinin gewonnen. Wird die Lösung bei gelinder Temperatur bis auf ein geringes Volumen abgedampft, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Salz in Krystallen ab, die man durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heifsem Wasser reinigt. Das Succinat bildet äufserst feine weifse Prismen, welche unter 100° zu einer gelblichen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse schmelzen und dabei ihr Krystallwasser verlieren. Es löst sich nicht in Aether, dagegen leicht in Alkohol und Wasser, besonders beim Erwärmen desselben, und bildet dann übersättigte Lösungen, aus welchen sich nur langsam die Verbindung wieder abscheidet. Ein Theil des Salzes erfordert bei 10° C. 41,5 Theile Wasser zur Lösung.

Die Analyse ergab von

0,423 Grm. lufttrockener Substanz bei 110° C. 0,0205 HO.

0,6955 „ „ „ 0,561 Conchinin.

	2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_8H_6O_8$ + 4 HO	Versuch
2 Conchinin	80,79	80,66
4 HO	4,49	4,84.

Essigsaures Conchinin wurde durch Neutralisation von Essigsäure und der Base bei der Concentration der Lösung als eine zähe syrupöse Masse erhalten, die selbst nach langer Zeit (beiläufig bemerkt zehn Wochen) nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigte. Van Heijningen will dieses Acetat in Krystallen erhalten haben; aber da sein β Chinin nach der von ihm befolgten Darstellungsweise ein Gemenge von Conchinin und Chinidin sein mufste, so dürften auch jene beobachteten Krystalle nur aus essigsaurem Chinidin bestanden haben.

Ferrocyanwasserstoffsaures Conchinin wird in schönen goldglänzenden Prismen erhalten, wenn man die schwach angesäuerte und erwärmte Lösung mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz vermischt. Ist die Lösung der Base zu concentrirt, so entsteht nur ein gelber krystallinischer Niederschlag. Es verhält sich also das Conchinin zu gelbem Blutlaugensalz ganz so wie das Cinchonin, das Bill mittelst Ferrocyankalium glaubte erkennen zu können *).

Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Salicyl-, Aethylsalicylwasserstoff u. a.;

von *W. H. Perkin* **).

Da es mir nicht gelang, den Acetosalicylwasserstoff (das Acetosalicylol) nach Cahours' Verfahren, nämlich durch die Einwirkung von Acetylchlorür auf Salicylwasserstoff zu er-

*) In meiner Mittheilung über chlorgoldsaures Cinchonin (diese Annalen CXXXV, 338) ist anstatt : $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HCl + $AuCl_3$ zu lesen : $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HCl + 2 $AuCl_3$.

**) Journal of the Chemical Society, new series, V, 586.

halten, so hielt ich es für wahrscheinlich, dafs durch Anwendung von Essigsäureanhydrid an der Stelle des Acetylchlorürs ein besseres Resultat erlangt werden möge, in der Erwartung, dafs die Reaction dann vor sich gehen möge gemäfs der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} CO, H \\ C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} Ac \\ Ac \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} CO, H \\ C_6H_4 \\ Ac \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} Ac \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Salicyl-wasserstoff — Essigsäure-anhydrid — Acetosalicyl-wasserstoff — Essig-säure.

Meine Erwartung ging jedoch nicht in Erfüllung. Ein Gemische von Essigsäureanhydrid und Salicylwasserstoff bleibt nach 4- bis 5 stündigem Erhitzen auf 150° vollkommen flüssig, aber mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat geschüttelt, um einen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid oder Salicylwasserstoff zu beseitigen, erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Nach Auspressen zwischen Fliefspapier kann dieses Product durch 2- bis 3maliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. In Sauerstoffgas verbrannt ergab es folgende, der Formel $C_{11}H_{12}O_5$ entsprechende Zahlen :

	Berechnet		Gefunden	
C_{11}	132	58,93	58,82	58,58
H_{12}	12	5,36	5,50	5,56
O_5	80	35,71	—	—
	224	100,00.		

Diese Formel repräsentirt eine aus Essigsäureanhydrid und Salicylwasserstoff zusammengesetzte Substanz :

$$C_{11}H_{12}O_5 = C_7H_6O_2, C_4H_6O_3.$$

Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in dicken Tafeln mit zugeschärften Rändern, die im Allgemeinen etwa 0,2 Zoll im Durchmesser haben. Sie sind hart und durchsichtig, und schmelzen zwischen 103 und 104° C. In einer Retorte erhitzt destillirt diese Substanz unter theilweiser Zersetzung. Sie ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, aber nicht leicht löslich in kaltem. In Wasser ist sie unlöslich.

In einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser auf 150° erhitzt zersetzt sich diese Verbindung unter Bildung von Essigsäure und Salicylwasserstoff, aber durch kalte wässerige Kalilösung wird sie nicht angegriffen. Kalte Salpetersäure löst sie leicht, aber auf Zusatz von Wasser scheidet sich Salicylwasserstoff als ein Oel ab.

Essigsäureanhydrid und Aethylsalicylwasserstoff. — Diese beiden Körper vereinigen sich, wenn 4 bis 5 Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° C. erhitzt, leicht mit einander. Das Product wird durch Schütteln mit wässeriger Kalilösung gereinigt, welche es zu einer krystallinischen Masse erstarren läfst; es wird dann zwischen Fliefspapier ausgeprefst und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Es ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{18}H_{16}O_5$ entsprechen :

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	156	61,90	61,78
H_{16}	16	6,35	6,55
O_5	80	31,75	—
	252	100,00.	

Diese Formel repräsentirt, analog der vorhergehenden, eine Verbindung von 1 Aeq. Aethylsalicylwasserstoff und 1 Aeq. Essigsäureanhydrid :

$$C_{18}H_{16}O_5 = C_9H_{10}O_2, C_4H_6O_3.$$

Dieser Körper krystallisirt in kleinen glänzenden durchsichtigen Prismen mit zugeschärften Kanten. Er schmilzt bei 88 bis 89° C. und ist leicht löslich in heifsem, aber schwierig löslich in kaltem Alkohol. Er ist unlöslich in Wasser. Kalte wässerige Kalilösung ist ohne Einwirkung auf ihn, aber wenn er in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser auf 150° erhitzt wird, zersetzt er sich und liefert er Essigsäure und Aethylsalicylwasserstoff.

Essigsäureanhydrid und Methylsalicylwasserstoff. — Methylsalicylwasserstoff verbindet sich mit Essigsäureanhydrid

genau in derselben Weise wie mit Aethylsalicylwasserstoff, und das Product kann in ganz ähnlicher Art, wie das vorhergehende, gereinigt werden. — Die resultirende Verbindung krystallisirt in schönen durchsichtigen Prismen, welche bei 75° C. schmelzen und in Alkohol löslicher sind, als die entsprechende Aethylsalicylverbindung. In einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° C. erhitzt zersetzt sie sich und giebt sie Essigsäure und Methylsalicylwasserstoff.

Essigsäureanhydrid und Benzoylwasserstoff. — Nachdem ich die vorstehend beschriebenen Salicylderivate erhalten hatte, erschien es mir von Wichtigkeit, die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf andere Aldehyde der aromatischen Reihe zu untersuchen, und da ich mit den Versuchen Geuther's nicht bekannt war, wählte ich den Benzoylwasserstoff; da indessen das von mir zur Darstellung des bereits von dem genannten Chemiker erhaltenen Products befolgte Verfahren von dem durch ihn angewendeten in einigen Einzelnheiten abweicht, erscheint es mir doch angemessen, es hier zu beschreiben.

Essigsäureanhydrid und Benzoylwasserstoff werden zusammen in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Product wird dann in eine Retorte mit eingesenktem Thermometer gebracht und erhitzt. Nachdem die Temperatur 15 bis 20° oberhalb des Siedepunktes des Benzoylwasserstoffs gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt und das Ganze des noch rückständigen Productes rasch überdestillirt. Das ölige Destillat wird nun mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium geschüttelt, um etwa noch darin enthaltene kleine Mengen Benzoylwasserstoff wegzunehmen. Krystalle beginnen dann sich zu zeigen, und das ölige Product wird rasch zu einer festen Krystallmasse. Dieser krystallinische Körper wird zuerst durch Waschen mit Wasser, dann durch starkes Auspressen zwischen Fliefspapier gereinigt,

bis er nicht mehr einen Fettfleck hervorbringt. Der in solcher Art erhaltene Körper ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{12}O_4$ entsprechen :

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	63,46	63,26
H_{12}	12	5,77	5,92
O_4	64	30,77	—
	208	100,00.	

Diese Substanz wurde in dem krystallinischen Zustande zuerst durch Hübner erhalten, welcher ihren Schmelzpunkt bei 44 bis 45° C. fand. Das nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellte Präparat ergab den Schmelzpunkt um 1° höher, bei 45 bis 46°.

Diese Substanz ist äufserst leicht löslich in Alkohol und in Aether, und sie ist bemerkenswerth durch ihre grofse Krystallisationsfähigkeit. Werden nur einige Grammen derselben in einem Uhrglas geschmolzen, so bildet sie manchmal bei dem Abkühlen dicke rectanguläre Prismen von 1 Zoll Länge und fast 1/4 Zoll Breite.

Nach Hübner*) ist dieser Körper identisch mit der von Limpricht und von Neuhof aus essigsaurem Silber und Chlorobenzol $C_7H_6Cl_2$ dargestellten krystallinischen Verbindung, und er schreibt seine Formel: $C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. Nach dieser Formel würde er die Diessigsäureverbindung eines Kohlenwasserstoffradicals und analog mit Wurtz' essigsaurem Aethylen sein; er sollte also, nach Analogie zu schliefsen, bei dem Erhitzen mit Wasser einen mit dem Saligenin isomeren zweiatomigen Alkohol geben; aber ich finde, dafs er, ähnlich wie die im Vorhergehenden besprochenen Salicylderivate, sich nur zu Essigsäure und dem Aldehyd zersetzt.

Diese Körper entsprechen also der Verbindung von Essigsäureanhydrid mit gewöhnlichem Aldehyd, welche durch

*) Bulletin de la société chimique de Paris VIII, 93 [Zeitschr. f. Chemie 1867, 277].

Geuther*) entdeckt wurde und die dem essigsauren Aethylen nur isomer und in keiner Weise ähnlich ist.

Der aldehydartige Character eines Hydrürs scheint durch die Vereinigung des letzteren mit einem Anhydrid neutralisirt zu werden, aber bemerkenswerther ist noch, dafs bei dem Salicylwasserstoff auch die ihn als ein Phenol characterisirenden Eigenschaften verschwinden.

Ich hoffe, die Eigenschaften dieser merkwürdigen Verbindungen noch weiter untersuchen zu können. Nach ihren Zersetzungen würden sie anscheinend als durch einfache directe Vereinigung gebildet zu betrachten sein; aber diese Betrachtungsweise erweist sich als ungenügend, namentlich da die Aldehyde Verbindungen mit anderen Körpern von demselben Typus bilden. Beispiele hierfür sind folgende :

$C_2H_4O . C_2H_3O_2 . C_2H_3O$ Aldehyd u. essigs. Acetyl (Essigsäureanhydrid)
$C_2H_4O . Cl . C_2H_3O$ . . „ „ Acetylchlorür
$C_3H_4O . Cy . H$ . . . „ „ Cyanwasserstoff.

$C_7H_6O . C_2H_3O_2 . C_2H_3O$ Benzoylwasserstoff u. essigs. Acetyl
$C_7H_6O . Cl . C_7H_5O$ . . „ „ Benzoylchlorür
$C_7H_6O . Cy . H$ . . . „ „ Cyanwasserstoff.

Ueber das Verhalten einiger Metalle im electrischen Strom;

von *F. Wöhler* **).

Die früher ***) mitgetheilte Bildungsweise des Silbersuperoxyds gab Veranlassung, das Verhalten noch einiger anderer Metalle unter ähnlichen Umständen zu untersuchen.

Palladium, als positiver Leiter von zwei Bunsen'schen Elementen in Wasser, das mit Schwefelsäure leitend gemacht ist, läuft sogleich, wie beim Erhitzen, mit wechselnden bunten

*) Diese Annalen CVI, 249.

**) Aus den Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften und der G. A. Universität zu Göttingen, 1868, Nr. 8.

***) Diese Annalen CXLVI, 263.

Stahlfarben an. Nach einigen Stunden wird die Oberfläche fast schwarz. Diese Substanz ist ohne Zweifel das in der Zusammensetzung den Superoxyden ähnliche Oxyd = PdO^2. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor, in Oxalsäure löst es sich unter Kohlensäureentwickelung zu Oxydulsalz auf. Leichter als in schwefelsäurehaltigem Wasser scheint es in einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zu entstehen. An dem negativen Pol wird gleichzeitig eine kleine Menge fast schwarzes amorphes Metall reducirt.

Auf *Blei* bildet sich unter denselben Umständen sogleich braunes Superoxyd, auf *Thallium* schwarzes Oxyd.

Osmium, in seiner gewöhnlichen undichten porösen Form, bildet sogleich Osmiumsäure, OsO^4. Wendet man statt der verdünnten Säure Natronlauge an, so färbt sich diese durch Aufnahme von Osmiumsäure in kurzer Zeit tief gelb, während sich auf dem negativen Leiter eine dünne Lage von Metall absetzt. Diese Lösung wird durch Salpetersäure nicht gefällt, sondern nur entfärbt unter Freiwerden von Osmiumsäure.

Ruthenium, in Pulverform, verhält sich eben so. Die entsprechende tief orangegelbe Lösung im Alkali wird durch Salpetersäure schwarz gefällt und nimmt dann den Geruch von Ruthensäure an.

Osmium-Iridium, natürliches, diese sonst so schwer zersetzbare Verbindung, unter Natronlauge durch einen Platindraht mit dem positiven Pol in Verbindung gebracht, fängt sogleich an zersetzt zu werden und das Alkali gelb zu färben. Bei Anwendung des aus sehr feinen Blättchen bestehenden Minerals, wenn man davon ungefähr 50 Gramm auf ein Mal nimmt, geht die Zersetzung so rasch vor sich, dafs man vermittelst des Stroms von zwei Elementen in kurzer Zeit eine tief orangegelbe Lösung von osmium- und ruthensaurem Natron erhält. Auch hier schwärzt sich allmälig der negative Pol durch reducirtes Metall.

Durch Salpetersäure wird diese Lösung schwarz gefällt, zum Beweise, dafs sie auch Ruthensäure enthält.

Behandelt man nach dem Abwaschen das übrig bleibende Osmium-Iridium mit Königswasser, so erhält man eine grüne Lösung, die beim Erhitzen rothgelb wird und aus der dann Salmiak schwarzes Iridiumdoppelsalz fällt, in der Quantität ungefähr entsprechend dem zuvor aufgelösten Osmium und Iridium.

Ausgegeben den 27. Mai 1868.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

I, Taf.I.

